

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. OREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND R. WIEDMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 313. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDRE VON

M. PLANCK

HERAUSGEgeben VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 Kr.

(Ausgegeben am 10. Juli 1902.)

In h a l t.

	Seite
1. Rudolf H. Weber. Elektromagnetische Schwingungen in Metallröhren	721
2. G. Jaumann. Ueber die Wärmeproduction in zähen Flüssigkeiten	752
3. Arthur Möhlmann. Ueber Ausstrahlung hochgespannter Wechselströme von hoher Frequenz aus Spitzen	768
4. C. Christiansen. Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten	787
5. A. Einstein. Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte	798
6. J. Stark. Der Ionenstoss als Ionisator in neueren Versuchen	815
7. J. Stark. Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung durch Ionenstoss	829
8. A. Schmauss. Magnetische Drehung der Polarisationsebene innerhalb eines Absorptionsstreifens	842
9. Franz Streintz. Leitvermögen und Atomwärme der Metalle	847
10. Agnes Pockels. Ueber das spontane Sinken der Oberflächenspannung von Wasser, wässerigen Lösungen und Emulsionen	854
11. W. Voigt. Ueber einige neuere Beobachtungen von magneto-optischen Wirkungen	872
12. A. Garbasso. Ueber die Entladungen eines Condensators durch „parallelgeschaltete Drähte	890
13. Egon R. v. Oppolzer. Erdbewegung und Aether	898
14. O. Lehmann. Ueber künstlichen Dicroismus bei flüssigen Krystallen und Hrn. Tammann's Ansicht	908
15. A. Schmidt. Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases	924
16. Alfred Denizot. Erwiderung auf die von Hrn. Voigt bezüglich meines Aufsatzes über den zweiten Hauptsatz gemachten Bemerkungen	927

Manuscrpte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Giessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscrpte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuschneiden). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscripts recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscripts (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 8.

1. *Elektromagnetische Schwingungen in Metallröhren; von Rudolf H. Weber.*

(Habilitationsschrift.)

Die Fortpflanzung elektromagnetischer Schwingungen längs eines cylindrischen Drahtes ist in neuerer Zeit streng mathematisch von Sommerfeld¹⁾ und später für einen frei endigenen Draht von Abraham²⁾ untersucht worden. Denken wir uns an Stelle des Dielektricum das Metall gelagert und umgekehrt, so erhalten wir das Problem der Schwingungen in einem Metallrohr. Es hat sich nun experimentell gezeigt³⁾, dass wir einem Metallrohr eine Eigenschwingung zuschreiben dürfen, die abhängig ist von dem Rohrdurchmesser.

Diese Thatsache ist physikalisch verständlich, wenn man bedenkt, dass eine Schwingung zu stande kommt durch wiederholte Reflexion eines Stosses. Da bei Drahtwellen die elektrische Schwingung im Aussenraume erfolgt, der unendlich gross zu denken ist, so kann hier eine wiederholte Reflexion nicht eintreten. Ein Draht hat also keine Eigenschwingung. Anders ist es bei einem Metallrohr, bei dem die Schwingung an der Wandung reflectirt werden kann.

Die mathematische Behandlung der Schwingungen in einem Rohre ist insofern complicirter, als die der Drahtwellen, weil wir von vornherein den axialsymmetrischen Fall nicht voraussetzen dürfen. Bei den eingangs citirten Untersuchungen von V. v. Lang, Drude und Becker trifft er sicherlich nicht zu. Die Behandlung lässt sich aber doch unter gewissen vereinfachenden Annahmen durchführen.

1) A. Sommerfeld, Wied. Ann. 67. p. 233. 1899.

2) M. Abraham, Ann. d. Phys. 2. p. 32. 1900.

3) V. v. Lang, Wied. Ann. 57. p. 430. 1896; P. Drude, Wied. Ann. 65. p. 481. 1898; A. Becker, „Interferenzröhren für elektrische Wellen“, Heidelberger Dissertation 1901; Ann. d. Phys. 8. p. 22. 1902.

Lösung der Maxwell'schen Gleichungen in der zusammengezogenen Form für Cylindercoordinaten.

Die Maxwell'schen Gleichungen lassen sich in die Form¹⁾ bringen:

$$(1) \quad \text{rot } A = h \sigma A,$$

also in eine einzige Gleichung, in der der Vector A die Bedeutung hat:

$$A = E_1 + \sigma M_1,$$

E_1 und M_1 sind die von der Zeit unabhängigen Factoren des elektrischen und magnetischen Vectors E und M , sodass also:

$$(2) \quad E = e^{ikt} E_1, \quad M = e^{ikt} M_1$$

ist. Es ist ferner:

$$Ch = \varepsilon i k + 4\pi\lambda,$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{-\mu i k}{\varepsilon i k + 4\pi\lambda}},$$

und hierin bedeuten: C die Lichtgeschwindigkeit, ε die Dielektricitätsconstante, μ die Permeabilität, λ die Leitfähigkeit.

In Cylindercoordinaten lautet Gleichung (1), wenn z, r, φ ein Rechtssystem ist:

$$h \sigma r A_z = \frac{\partial r A_\varphi}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \varphi},$$

$$h \sigma r A_r = \frac{\partial A_z}{\partial \varphi} - \frac{\partial r A_\varphi}{\partial z},$$

$$h \sigma A_\varphi = \frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r};$$

wir können nun noch setzen:

$$(3) \quad A = e^{in\varphi} B_{(r, z)},$$

wo B nur noch von r und z abhängt, und n eine ganze reelle Zahl bedeutet, da A für die Periode 2π jedenfalls ungedämpft periodisch sein muss. Unsere drei Gleichungen gehen dann über in:

$$(a) \quad h \sigma r B_z + i n B_r = \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r},$$

$$(b) \quad h \sigma r B_r - i n B_z = - \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z},$$

$$(c) \quad h \sigma B_\varphi = \frac{\partial B_r}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial r}.$$

1) H. Weber, Part. Diff.-Gl. II. p. 348.

Aus (a) und (b) erhalten wir durch Elimination von B_r bez. B_z :

$$(4) \quad (h^2 \sigma^2 r^2 - n^2) B_r = i n \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r} - h \sigma r \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z},$$

$$(5) \quad (h^2 \sigma^2 r^2 - n^2) B_z = h \sigma r \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r} + i n \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z}.$$

Differenzieren wir (a) nach z , (b) nach r und addieren sie, so folgt wegen (c):

$$(6) \quad \frac{\partial r B_r}{\partial r} + r \frac{\partial B_z}{\partial z} = - i n B_\varphi.$$

Wir multiplicieren jetzt (c) mit r und differenzieren nach r . Ferner differenzieren wir (6) nach z . Dann ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$r \frac{\partial^2 r B_r}{\partial z \partial r} - r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial B_z}{\partial r} = h \sigma r \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r},$$

$$r \frac{\partial^2 r B_r}{\partial z \partial r} + r^2 \frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} = i n \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z},$$

aus denen durch Subtraction und Substitution von (5) folgt:

$$r^2 \frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} + r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial B_z}{\partial r} + (h^2 \sigma^2 r^2 - n^2) B_z = 0.$$

Setzen wir jetzt:

$$B_z = R \cdot Z,$$

wo R nur von r , Z nur von z abhängt, so können wir die Gleichung auf folgende Form bringen:

$$-\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d z^2} = \frac{1}{r R} \frac{d}{d r} r \frac{d R}{d r} + \left(h^2 \sigma^2 - \frac{n^2}{r^2} \right).$$

Da hierin die rechte Seite nicht mehr von z , die linke nicht mehr von r abhängt, so müssen beide gleich ein und derselben Constanten sein, die wir mit p^2 bezeichnen. Dann wird

$$(7) \quad Z = a e^{\pm i p z},$$

fernern:

$$(8) \quad \frac{d^2 R}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d R}{d r} + \left[(h^2 \sigma^2 - p^2) - \frac{n^2}{r^2} \right] R = 0,$$

setzen wir

$$\sqrt{h^2 \sigma^2 - p^2} r = \varrho,$$

dann erhalten wir aus voriger Gleichung die Differentialgleichung der Bessel'schen Functionen n^{ter} Ordnung:

$$\frac{d^2 R}{d \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{d R}{d \varrho} + \left(1 - \frac{n^2}{\varrho^2}\right) R = 0,$$

deren vollständiges Integral:

$$A J_n(\varrho) + B K_n(\varrho) = R$$

ist.

Um aus

$$B_z = R Z$$

B_r und B_φ zu bestimmen, setzen wir¹⁾

$$r(B_\varphi + i B_r) = \Omega_1, \quad \text{also: } r B_\varphi = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2},$$

$$r(B_\varphi - i B_r) = \Omega_2, \quad r B_r = -i \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{2},$$

multiplicirt man (c) mit $\pm r i$ und addirt es zu (b), dann erhält man die zwei Gleichungen:

$$\frac{\partial \Omega_2}{\partial z} + h \sigma i \Omega_2 = i \left(n B_z - r \frac{\partial B_z}{\partial r} \right),$$

$$\frac{\partial \Omega_1}{\partial z} - h \sigma i \Omega_1 = i \left(n B_z + r \frac{\partial B_z}{\partial r} \right).$$

Wir setzen jetzt wieder:

$$\Omega_1 = R_1 Z_1, \quad \Omega_2 = R_2 Z_2$$

und bekommen dann, wenn wir auf der einen Seite die von z , auf der anderen die von r abhängigen Glieder zusammenfassen:

$$\frac{1}{i Z} \left(\frac{d Z_1}{d z} - h \sigma i Z_1 \right) = \frac{1}{R_1} \left(n R + r \frac{d R}{d r} \right) = 1,$$

$$\frac{1}{i Z} \left(\frac{d Z_2}{d z} + h \sigma i Z_2 \right) = \frac{1}{R_2} \left(n R - r \frac{d R}{d r} \right) = 1.$$

Die Constanten, denen jetzt die Seiten einzeln gleich sein müssen, haben wir gleich 1 gesetzt, da die Functionen R, Z doch nur bis auf eine willkürliche Constante bestimmt sind. Es folgt dann:

$$(9) \quad \begin{cases} R_1 = n R + r \frac{d R}{d r}, \\ R_2 = n R - r \frac{d R}{d r}. \end{cases}$$

1) Analog H. Weber, l. c. II. p. 354.

Die Berechnung von Z_1 , Z_2 ist ebenfalls ohne neue Integration möglich. Es ist zunächst:

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{dZ_1}{dz} - h\sigma i Z_1 = iZ, \\ \frac{dZ_2}{dz} + h\sigma i Z_2 = iZ, \end{cases}$$

und nach (a):

$$\frac{\partial(\Omega_1 + \Omega_2)}{\partial r} = \frac{n}{r}(\Omega_1 - \Omega_2) + 2h\sigma r R Z,$$

also:

$$Z_1 \left(\frac{dR_1}{dr} - \frac{n}{r} R_1 \right) + Z_2 \left(\frac{dR_2}{dr} + \frac{n}{r} R_2 \right) = 2h\sigma r R Z.$$

Bildet man die Klammerausdrücke hierin nach (9), so folgt mit Anwendung von (8):

$$(h^2\sigma^2 - p^2)(Z_2 - Z_1) = 2h\sigma Z.$$

Aus (10) folgt:

$$\frac{d(Z_1 - Z_2)}{dz} = h\sigma i(Z_1 + Z_2),$$

oder:

$$Z_1 + Z_2 = \frac{2i}{h^2\sigma^2 - p^2} \frac{dZ}{dz}$$

und somit:

$$Z_1 = -\frac{1}{h^2\sigma^2 - p^2} \left(h\sigma Z - i \frac{dZ}{dz} \right),$$

$$Z_2 = \frac{1}{h^2\sigma^2 - p^2} \left(h\sigma Z + i \frac{dZ}{dz} \right),$$

oder:

$$(11) \quad \begin{cases} Z_1 = -\frac{a}{h^2\sigma^2 - p^2} (h\sigma \pm p) e^{\pm ipz}, \\ Z_2 = \frac{a}{h^2\sigma^2 - p^2} (h\sigma \mp p) e^{\pm ipz}. \end{cases}$$

Und es wird daher:

$$B_z = e e^{\pm ipz} R,$$

$$r B_\varphi = \frac{e}{h^2\sigma^2 - p^2} e^{\pm ipz} \left(\mp np R - h\sigma r \frac{dR}{dr} \right),$$

$$r B_r = \frac{e}{h^2\sigma^2 - p^2} e^{\pm ipz} \left(in h\sigma R \pm ip r \frac{dR}{dr} \right).$$

Das Vorzeichen von p bestimmt sich nach dem des Dämpfungsfactors der örtlichen Dämpfung. Setzen wir:

$$p = \frac{2\pi}{l} + \alpha i,$$

worin l die Wellenlänge, α der Dämpfungscoefficient ist, und liegt der Erreger der Wellen bei $z = 0$, so muss auf der positiven Seite von z p das positive (in den Gleichungen überall das obere) Zeichen erhalten, bei negativen z das entgegengesetzte. Denken wir uns den Erreger bei $-\infty$ liegen, so bleibt in beiden Fällen das positive Zeichen in Gültigkeit. Für beliebige sich überlagernde Wellen können beide Zeichen bestehen bleiben. Hiervon sehen wir ab und schreiben immer das positive Zeichen.

Aus den Gleichungen für B erhalten wir für E und M die Gleichungen:

$$(12) \quad \begin{cases} E_z + \sigma M_z = e^{ikt} A_z = c e^{ipz + in\varphi + ikt} \cdot R, \\ E_\varphi + \sigma M_\varphi = \frac{-c}{r(h^2 \sigma^2 - p^2)} e^{ipz + in\varphi + ikt} \left(n p R + h \sigma r \frac{dR}{dr} \right), \\ E_r + \sigma M_r = \frac{c i}{r(h^2 \sigma^2 - p^2)} e^{ipz + in\varphi + ikt} \left(n h \sigma R + p r \frac{dR}{dr} \right). \end{cases}$$

Die Gleichungen (12) müssen sowohl für positives, wie auch für negatives σ gelten. Das dient uns zur Zerlegung nach E und M . Die Constante c kann von σ abhängig sein. Im allgemeinsten Falle können wir schreiben:

$$c = A + B \sigma,$$

wo A und B nur noch von geraden Potenzen von σ abhängen, sodass sie ihr Vorzeichen mit σ nicht mehr ändern. Dann ist:

$$2E = (E + \sigma M) + (E - \sigma M),$$

$$2\sigma M = (E + \sigma M) - (E - \sigma M).$$

Demgemäß ergeben sich die sechs Gleichungen:

$$(13) \quad \begin{cases} E_z = A R e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ M_z = B R e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ E_\varphi = \frac{-1}{r(h^2 \sigma^2 - p^2)} \left(A n p R + B h \sigma^2 r \frac{dR}{dr} \right) e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ M_\varphi = \frac{-1}{r(h^2 \sigma^2 - p^2)} \left(B n p R + A h r \frac{dR}{dr} \right) e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ E_r = \frac{i}{r(h^2 \sigma^2 - p^2)} \left(B n h \sigma^2 R + A p r \frac{dR}{dr} \right) e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ M_r = \frac{i}{r(h^2 \sigma^2 - p^2)} \left(A n h R + B p r \frac{dR}{dr} \right) e^{ikt + ipz + in\varphi}. \end{cases}$$

Diese Werte von E und M genügen, wie man sich leicht überzeugt, den Maxwell'schen Gleichungen für Cylinderkoordinaten in der gewöhnlichen Form.

Grenzbedingungen.

An der Stelle $r = a$ mögen zwei Medien aneinander grenzen, d. h. ein unendlich langer homogener Cylinder mit der z -Axe als Cylinderaxe sei eingebettet in ein zweites Medium. Bezeichnet der Index (1) das innere, (2) das äußere Medium, so lauten die Grenzbedingungen:

$$\begin{aligned} E_{\varphi}^{(1)} &= E_{\varphi}^{(2)}, & E_z^{(1)} &= E_z^{(2)}, \\ M_{\varphi}^{(1)} &= M_{\varphi}^{(2)}, & M_z^{(1)} &= M_z^{(2)} \end{aligned}$$

an der Stelle $r = a$.

Die Functionen R und $r \frac{dR}{dr}$ werden in beiden Medien verschiedene Werte annehmen, die aus den Bedingungen für $r = 0$ und $r = \infty$ abzuleiten sind. Sie seien R_1 , R_2 und $\left(r \frac{dR}{dr}\right)_1$, $\left(r \frac{dR}{dr}\right)_2$. Dann folgt für $r = a$:

$$A_1 R_1 = A_2 R_2, \quad B_1 R_1 = B_2 R_2.$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ A_1 n p R_1 + B_1 h_1 \sigma_1^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\} \\ = \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ A_2 n p R_2 + B_2 h_2 \sigma_2^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\}, \\ \frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ B_1 n p R_1 + A_1 h_1 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\} \\ = \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ B_2 n p R_2 + A_2 h_2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\}. \end{aligned}$$

Aus den ersten zwei Gleichungen folgt:

$$A_1 = \nu B_1, \quad A_2 = \nu B_2,$$

wenn ν eine Constante bedeutet.

Durch Elimination von A_1 , A_2 , B_1 , B_2 folgt dann:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ \nu n p R_1 + h_1 \sigma_1^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\} \frac{1}{R_1} \\ = \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ \nu n p R_2 + h_2 \sigma_2^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\} \frac{1}{R_2}, \\ \frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ n p R_1 + \nu h_1 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\} \frac{1}{R_1} \\ = \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ n p R_2 + \nu h_2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\} \frac{1}{R_2}. \end{aligned} \right.$$

Wenn wir dieses Resultat auf die Schwingungen in einem kreiscylindrischen Metallrohre anwenden, dessen ganzen Aussenraum wir uns mit Metall erfüllt denken können, so gilt die Anfangsbedingung, dass für $r = 0$ die Vectoren E und M nicht unendlich gross werden dürfen. Es muss daher im Innenraume

$$R_1 = J_n(\sqrt{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} r),$$

d. h. gleich der Bessel'schen Function erster Art n^{ter} Ordnung sein. Im Aussenraum können wir

$$R_2 = K_n(\sqrt{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} r)$$

setzen, wo K die Bessel'schen Functionen zweiter Art bezeichnet. Unter bestimmten Annahmen über das Vorzeichen der Wurzel ist das erlaubt.

In (14) haben wir zwei komplexe Gleichungen für die drei complexen Grössen ν, k, p . Die Bedeutung der letzten beiden ergibt sich aus (13). Es ist:

$$p = \frac{2\pi}{l} + \alpha i,$$

$$k = \frac{2\pi}{T} + \beta i,$$

wenn l die Wellenlänge der nach z fortschreitenden Welle, α den örtlichen Dämpfungscoefficient derselben, T die Schwingungsdauer, β den zeitlichen Dämpfungscoefficient bedeutet. Für

$$\nu = \frac{A}{B}, \quad p \text{ und } k$$

erhält man noch eine dritte Gleichung aus einer willkürlich zu wählenden Anfangsbedingung die man etwa für $z = 0$ oder für $t = 0$ vorschreiben kann. Es sind dann alle sechs in ν, p, k enthaltenden Constanten bestimmt. Im allgemeinen wird sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit l/T nicht gleich der im freien Raume $C/\sqrt{\varepsilon\mu}$ ergeben.

Diese Betrachtungen gelten nur für Schwingungen. Im allgemeinsten Falle, also für die Fortpflanzung irgend welcher Gleichgewichtsstörungen, haben wir A und B als Functionen von p und k anzusehen, mit dp, dk zu multipliciren und die Kraftcomponenten über k und p von $-\infty$ bis $+\infty$ zu inte-

griren. Es ergeben sich dann A und B wieder aus den Anfangsbedingungen.

Vereinfachung des Problems. Schwingung von z unabhängig.

Die weitere Durchführung in strenger Form dürfte auf grosse Schwierigkeiten stossen. Wir wollen daher unser Problem in vereinfachter Form behandeln.

Es sei zunächst die Leitfähigkeit des Metalles unendlich gross. Dann müssen die Tangentialkomponenten der elektrischen Kraft an der Grenze verschwinden. Also für $r = a$

$$(15) \quad \begin{cases} E_z = 0, \\ E_\varphi = 0. \end{cases}$$

Die erste dieser Bedingungen liefert:

$$J_n \left(\sqrt{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} r \right) = 0,$$

$$J_n \left(\sqrt{\frac{\epsilon \mu}{C^2}} k^2 - p^2 r \right) = 0.$$

Setzen wir die Werte von k und p hierin ein, so erhalten wir zunächst ein complexes Argument, dessen imaginärer Teil aber verschwinden muss, da J_n nur reelle Wurzeln hat. Daraus folgt, dass wir von zeitlicher Dämpfung nicht absehen dürfen, ohne gleichzeitig von räumlicher abzusehen. Die Reellität der Wurzeln von J_n liefert die Bedingung:

$$\frac{\beta}{T} \frac{\epsilon \mu}{C^2} = \frac{a}{l},$$

oder

$$\frac{l}{l_0} = \frac{a}{\beta \frac{\epsilon \mu}{C}},$$

worin

$$l_0 = \frac{C T}{\sqrt{\epsilon \mu}}$$

die Wellenlänge im freien Raum bedeutet. Diese gleiche Beziehung folgt auch aus der zweiten Grenzbedingung (15), die wegen $J_n = 0$ übergeht in

$$\frac{d J_n \left(\sqrt{\frac{\epsilon \mu}{C}} k^2 - p^2 r \right)}{d r} = 0,$$

denn auch der Differentialquotient von dJ_n/dr hat nur reelle Wurzeln.

Wir verfügen jetzt über den Anfangszustand, und zwar sei zur Zeit $t = 0$ die Schwingung von z unabhängig. Es wird dann

$$p = 0.$$

Man kann sich den Fall dadurch realisiert denken, dass man das Metallrohr längs einer Seitenlinie der Wandung positiv elektrisch lädt und längs der diametral gegenüberliegenden ebenso stark negativ, und sich die beiden Ladungen dann ausgleichen lässt. Man sieht dann sofort, dass man nirgends eine Kraft E_z haben kann. Es muss also

$$A = 0$$

werden.

Mathematisch ergeben sich aus (13) und (15) die Grenzbedingungen:

$$\text{für } r = a \left\{ \begin{array}{l} AJ_n(\sqrt{h_1^2 \sigma_1^2} r) = 0, \\ Br \frac{dJ_n}{dr} = 0. \end{array} \right.$$

Diese beiden Bedingungen sind für beliebige A und B nicht vereinbar. Es muss entweder A oder B verschwinden. Entsprechend unserer physikalischen Anschauung nehmen wir zunächst das erstere an.

Wir erhalten dann die Bedingungsgleichung:

$$r \cdot \frac{d}{dr} J_n \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2 \pi}{T} + \beta i \right)^2} r = 0,$$

oder:

$$\sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2 \pi}{T} + \beta i \right)^2} r \cdot \frac{dJ_n}{d \left(\sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2 \pi}{T} + \beta i \right)^2} r \right)} = 0$$

für $r = a$.

Dies gibt uns zunächst die Lösung:

$$T = \infty,$$

die uns aber nicht interessiert.

Da

$$\frac{d J_n(x)}{d x},$$

ebenso wie

$$J_n(x)$$

nur reelle Wurzeln hat¹⁾, so muss β verschwinden. Da wir bei unseren Schwingungen von einer räumlichen Dämpfung abgesehen haben, verschwindet auch die zeitliche. Oder physikalisch gesprochen, die elektromagnetische Energie unserer Schwingungen bleibt als solche erhalten. Wenn wir im Metall eine endliche Leitfähigkeit angenommen hätten, würde ein Teil der Energie in das Metall eindringen und in Joule'sche Wärme übergeführt werden. Mathematisch äussert sich dies dadurch, dass $d J_n/d r$ an der Grenze nicht mehr zu verschwinden braucht, und das Argument von J_n infolge dessen complex bleiben kann.

Unsere Grenzbedingung lautet jetzt:

$$\left(\frac{d J_n \left(\sqrt{\epsilon \mu} \frac{2 \pi}{C T} r \right)}{d \left(\sqrt{\epsilon \mu} \frac{2 \pi}{C T} r \right)} \right)_{r=a} = 0,$$

also

$$J_n \left(\sqrt{\epsilon \mu} \frac{2 \pi}{C T} a \right) = \text{Extremwert.}$$

Es bezeichne nun

$$\lambda_n^{(v)}$$

den Wert von x für den v^{ten} Extremwert von

$$J_n(x),$$

dann folgt:

$$\frac{2 \pi}{C T} \sqrt{\epsilon \mu} a = \lambda_n^{(v)},$$

$$\frac{C T}{\sqrt{\epsilon \mu}} = \frac{2 \pi}{\lambda_n^{(v)}} a$$

als Gleichung für die Schwingungsdauer der Eigenschwingung unseres Rohres. Nun ist $C/\sqrt{\epsilon \mu}$ die Fortpflanzungsgeschwindig-

1) Es folgt dies sehr leicht aus Formel (II) p. 163 des ersten Bandes der Part. Diff.-Gl. von H. Weber, wenn man darin für die linke Seite den Ausdruck (8) setzt und α und β als conjugirt complexe Wurzeln von $d J_n(x)/d x$ annimmt.

keit in einem freien Dielektricum¹⁾ mit den Constanten ϵ, μ . Wir wollen dementsprechend die linke Seite als die Wellenlänge l der Schwingungen auffassen. Wir schreiben also:

$$(16) \quad l = \frac{2\pi}{\gamma_n^{(\nu)}} a,$$

n und ν können alle ganzzahligen Werte von 0 bis ∞ annehmen, und wir erhalten somit zweifach unendlich viele Oberschwingungen, die aber nicht harmonisch sind.

Der Fall $B = 0$ (vgl. p. 730) liefert in gleicher Weise Wellen von der Länge

$$l = \frac{2\pi}{\gamma_n^{(\nu)}} a,$$

worin $\gamma_n^{(\nu)}$ die (ν) te Wurzel der Function $J_n(x)$ bedeutet. Ob und wann sich derartige Schwingungen, bei denen der magnetische Vector mit dem elektrischen vertauscht erscheint, realisieren lassen, lasse ich dahingestellt.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass wir zur Lösung unseres Problemes mittels der vereinfachten Grenzbedingungen (15) nicht mehr willkürliche Annahmen machen konnten, als dies bei der strengen Lösung der Fall gewesen wäre. Wir haben über einen Anfangszustand willkürlich verfügt, haben daraus das Verhältnis der Constanten $A/B = 0$ oder $= \infty$ gefunden, haben die zeitliche Dämpfung $\beta = 0$ gefunden und die Wellenlänge der Eigenschwingung des Rohres bestimmt.

Betrachtung der ersten Oberschwingungen.

$$\text{I. } n = 0.$$

$n = 0$ liefert uns den axialsymmetrischen Fall. Wie aus den Gleichungen (13) folgt, haben wir dann nur die beiden Componenten:

1) Für Drahtwellen ist dies bekanntlich nicht streng richtig und wird es auch bei uns nur angenähert sein.

2) Es sei hier eine Arbeit citirt, die mir, während ich noch mit diesen Fragen beschäftigt war, zu Händen kam: „J. Larmor, Electric Vibrations in Condensing Systems“. Proc. of. Lond. Math. Soc. 26. p. 507 u. 508. 1894. In dieser Arbeit sind elektrische Schwingungen in Röhren von der Wellengleichung ausgehend behandelt und für den axialsymmetrischen Fall unabhängig von z durchgeführt.

$$E_\varphi = \frac{i B}{2 \pi} \frac{d J_0}{d r} e^{ikt},$$

$$M_z = B \cdot J_0 e^{ikt},$$

oder:

$$E_\varphi = \frac{B}{2 \pi} \frac{d J_0}{d r} e^{i\left(kt + \frac{\pi}{2}\right)},$$

$$M_z = B J_0 e^{ikt}.$$

Der elektrische und magnetische Vector stehen senkrecht aufeinander und haben eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ gegenüber einander.

Der Vector E verschwindet im Punkte $r = 0$ und $r = a$.
Der Vector M hat in $r = 0$ sein Maximum.

Die Extremwerte von J_0 liegen bei:¹⁾

$$\lambda_0^{(1)} = 0, \quad \lambda_0^{(2)} = 3,83, \dots$$

Es ergeben sich daraus die Wellenlängen:

$$\lambda_0^{(1)} = \infty,$$

$$\lambda_0^{(2)} = \frac{2 \pi a}{3,83} = 1,64 \cdot a.$$

II. $n = 1$.

Wir haben in $n = 1$ die ersten nicht axialsymmetrischen Schwingungen, die in den eingangs citirten Arbeiten von V. v. Lang, Drude, Becker realisirt sind. Es existiren in diesem Falle die drei Componenten:

$$E_\varphi = \frac{B}{2 \pi} \frac{d J_1}{d r} e^{ikt + i\varphi + i\frac{\pi}{2}},$$

$$E_r = \frac{B}{2 \pi} \cdot J_1 e^{ikt + i\varphi},$$

$$M_z = B J_1 e^{ikt + i\varphi}.$$

1) Die Werte von λ sind den Tabellen aus „Gray and Mathews, A treatise on Bessel Functions“ entnommen, für $n = 2$ daraus berechnet.

Im Punkte $r = 0$ verschwindet weder E_r , noch E_φ , da J_1/r und dJ_1/dr für $r = 0$ endlich bleiben. Denken wir uns die Abhängigkeit der Kraft E_r von φ gegeben durch $\cos \varphi$, so folgt, dass längs $\varphi = 0$ E_r sein Maximum erreicht, E_φ verschwindet, längs $\varphi = \pi/2$ E_r verschwindet, E_φ ein Minimum wird (vgl. Fig. 1).

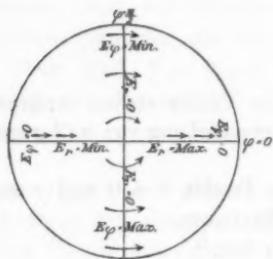


Fig. 1.

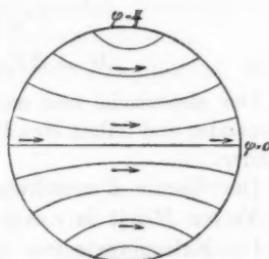


Fig. 2.

Wenn in einem Moment, wie es in Fig. 1 gezeichnet ist, in der rechten Hälfte des Querschnittes die Kraft E_r positiv, also nach aussen gerichtet ist, so ist sie gleichzeitig in der linken Hälfte negativ, also nach innen gerichtet, d. h. längs eines Durchmessers wechselt die Kraft E_r ihre absolute Richtung im Raum nicht.

Fig. 2 gibt die Verteilung der resultirenden Kraft

$$E = \sqrt{E_r^2 + E_\varphi^2}$$

im Querschnitt des Rohres.

Die Maxima und Minima von $J(x)$ liegen bei

$$\lambda_1^{(1)} = 1,84, \quad \lambda_1^{(2)} = 5,33, \dots$$

Es ergeben sich somit die Wellenlängen:

$$l_1^{(1)} = \frac{2\pi a}{1,84} = 3,415 a,$$

die *Grundschwingung* bei axialer Asymmetrie.

$$l_1^{(2)} = \frac{2\pi a}{5,33} = 1,179 a.$$

III. $n = 2$.

Die drei bestehenden Componenten lauten in diesem Falle:

$$E_\varphi = \frac{B}{2\pi} \frac{d J_2}{d r} e^{ikt + 2i\varphi + i\frac{\pi}{2}},$$

$$E_r = \frac{2B}{2\pi} J_2 e^{ikt + 2i\varphi},$$

$$M_z = B J_2 e^{ikt + 2i\varphi}.$$

Im Punkte $r = 0$ verschwindet J_2/r sowie dJ_2/dr . Im Gegensatz zum vorigen Falle haben wir also hier ein Verschwinden sämtlicher Kraftcomponenten in der Cylinderaxe.

Die Verteilung von E_r und E_φ nach φ ergiebt sich nach folgender Tabelle und nach (Fig. 3):

Bei $\varphi =$	E_φ	E_r
0°	0	Max.
45°	Min.	0
90°	0	Min.
135°	Max.	0
180°	0	Max.

Die Werte von λ für $J_2(x)$ liegen bei:

$$\lambda_2^{(1)} = 3,05, \quad (J_2(\lambda_2^{(1)}) = +0,48645),$$

$$\lambda_2^{(2)} = 6,71, \quad (J_2(\lambda_2^{(2)}) = -0,31354),$$

demnach sind die Wellenlängen:

$$\lambda_2^{(1)} = \frac{2\pi a}{3,05} = 2,06 a,$$

$$\lambda_2^{(2)} = \frac{2\pi a}{6,71} = 0,936 a.$$

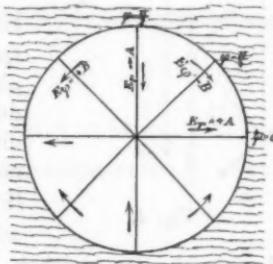


Fig. 3.

Ueber die Eigenschwingung eines Metallrohres.

Wenn wir in den Grenzbedingungen von jeder Dämpfung absehen würden — Abhängigkeit von z sei jetzt zugelassen —

und wenn wir zwischen der Wellenlänge und Schwingungsdauer die im freien Raume gültige Beziehung:

$$l = \frac{C}{\sqrt{\epsilon \mu}} T$$

voraussetzen wollten, würde das Argument der Bessel'schen Functionen verschwinden. Diese Beziehung ist demnach streng genommen sicher nicht richtig. Allen Analogien nach muss sie aber nahezu bestehen. Es kann uns somit nur die strenge Theorie, bei der Energieverlust durch Joule'sche Wärme mit berücksichtigt wird, über die Art der Schwingung bei Abhängigkeit von z Aufschluss geben.

Gleichwohl können wir vielleicht die hier erhaltenen Wellenlängen als die der Eigenschwingung eines Metallrohres

ansehen auch für eine nach z fortschreitende Welle. Denn wir haben gesehen, dass nur eine Diagonalschwingung im Rohre nicht eine axiale infolge der wiederholten Reflexion zu einer Wellenbildung Veranlassung geben kann. Eine Betrachtung aus anderem Gebiete soll uns dies noch mehr veranschaulichen.

In einer unendlich langen Wasserrinne (Fig. 4) sei bei $z = 0$ ein schmaler Querstreifen durch zwei feste Wände abgetrennt, sodass eine Querrinne in der grossen Rinne gebildet wird. In dieser Querrinne erzeugen wir irgend eine Schwingung der Wasseroberfläche (Fig. 4, b). Diese Schwingung wird, wenn wir von der Reibung an den Querwänden

absehen, in der gleichen Weise erfolgen, wie wenn die ganze Rinne unabhängig von z die gleiche Schwingung ausführt. Die Schwingungsdauer sei T .

Entfernen wir jetzt die Querwände, dann wird die Gleichgewichtsstörung nach positiven und negativen z hin ablaufen. Ein Wellenberg wird dabei eine Zick-Zack-Linie beschreiben, wie in der Figur angegeben. Sorgen wir dafür, dass die

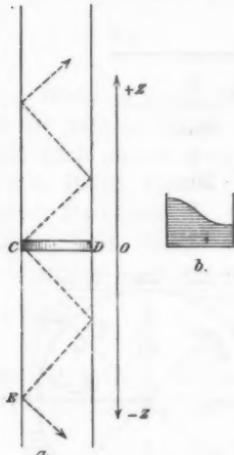


Fig. 4.

ursprüngliche Schwingung an der Stelle $z = 0$ aufrecht erhalten bleibt (Abstimmung des Erregers), so stellt sich ein continuirliches Ablaufen der Schwingung nach beiden Seiten her. Die Strecke CE haben wir als Wellenlänge aufzufassen. Wenn v die Abflussgeschwindigkeit ist, so ist dieselbe

$$CE = l = v T.$$

Auf die elektrischen Schwingungen angewandt, ergeben sich hiernach als Wellenlängen die p. 733 und folgende angeführten Werte l , unter der angenäherten Annahme, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Rohre

$$v = \frac{C}{\sqrt{\epsilon \mu}} \text{ ist.}$$

Eine ähnliche Erwägung hat wohl Drude¹⁾ zu der Annahme veranlasst, es müsse sich die Wellenlänge gleich dem doppelten Durchmesser des Rohres ($4a$) ergeben. Wir haben gesehen, dass die theoretische Behandlung einen kleineren Wert ergibt, und zwar in Uebereinstimmung mit dem Experiment.

Die von Drude erwartete Wellenlänge ergibt sich für Schwingungen zwischen zwei parallelen Platten.

Denken wir uns im Abstand $+a$ und $-a$ parallel zur y - z -Ebene metallische Wände aufgestellt, zwischen denen elektrische Oscillationen erfolgen, so gilt als Grenzbedingung:

$$E_z = 0, \quad E_y = 0,$$

oder:

$$E_t = \sqrt{E_z^2 + E_y^2} = 0, \quad \text{für } x = a.$$

Die Abhängigkeit der Tangentialkomponente E_t von x sei durch:

$$E_t = A \cos \frac{\lambda \pi}{l} x$$

gegeben, wenn l die Wellenlänge bedeutet. Der sin würde bei $z = 0$ einen Knoten, also die erste Oberschwingung ergeben. Es folgt also aus der Grenzbedingung:

$$l = 4a$$

1) P. Drude, l. c. p. 493 unten.

für die Grundschwingung. Die gleiche Wellenlänge ergibt sich auch für ein quadratisches Rohr, von der Breite $2a$.

Die Betrachtungen im Anfange dieses Abschnittes dürfen nur als eine physikalische Hypothese angesehen werden, die durch das Experiment zu bestätigen ist. Es ist von vornherein sicher, dass sie streng nicht richtig sind, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht gleich $C/\sqrt{s\mu}$ im Innern des Rohres angenommen werden darf. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Abweichungen hiervon nur sehr gering sein werden.

Experimenteller Teil.

Es seien zunächst einige Versuche angeführt, die im wesentlichen Wiederholungen der Versuche von Becker darstellen, und nur in den angewandten Erregern davon abweichen.

Die Anordnung war im wesentlichen dieselbe, wie die von Hrn. Becker. Ich gebrauchte nur die Vorsicht, zwischen Erreger und Interferenzröhre ein Zinkrohr

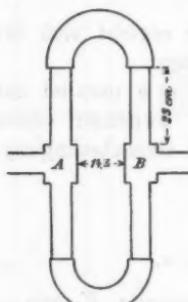


Fig. 5.

in. An den An-
satzstellen der Schenkelrohre befinden sich
cubische Metallkästchen, *A*, *B*. Beide Schenkel sind aus-
ziehbar.

Von solchen Interferenzröhren wurden zwei verwandt. Der Radius der einen betrug 3 cm, der der zweiten 1,5 cm. Als Erreger wurden zunächst zwei in Art des Blondlot'schen Erregers verwandt, zwei halbkreisförmige Messingdrähte, die am einen Ende in Kugeln endeten. Der eine (Erreger I) hatte 28 mm Kreisdurchmesser, der Draht war 2,5 mm stark,

der Kugeldurchmesser betrug 4 mm. Der zweite (Erreger II) hatte einen Kreisdurchmesser von 51 mm, während die Stärke des Drahtes 2 mm, der Durchmesser der Kugeln 6 mm betrug (Fig. 6). Die elektrischen Ladungen wurden den Kugeln zugeführt und zwar an der einen Seite mittels eines kleinen Zuleitungsfunkens. Der ganze Erreger tauchte in Paraffinöl und war auf einem Ebonitgestell montirt, das von aussen eine Verstellung sowohl der Hauptfunkensstrecke, als auch des Zuleitungsfunkens gestattete.

Ausser diesen Erregern wurden noch zwei Kugelerreger verwandt, wie sie durch Fig. 7 schematisch wiedergegeben werden. *A*, *B* sind zwei Messingkugeln, die die Seitenwände *ac* und *bd* eines Gefäßes durchsetzen. In dem Gefäß be-



Fig. 6.

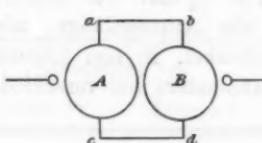


Fig. 7.

fand sich wieder Paraffinöl. Die Zuleitungsfunkens befanden sich hier in Luft. Die Kugeln des grösseren Erregers (III) hatten 42 mm, die des kleineren (IV) 25 mm Durchmesser.

Die Erreger wurden durch ein Inductorium gespeist, das mit drei Accumulatoren in freier Luft Funken von 3 cm lieferte. Inductorium, Accumulatorenbatterie sowie Erreger befanden sich in einem vollkommen abgeschlossenen Metallkasten, der nur eine kreisförmige Oeffnung besass, an der das Zinkrohr, das zum Interferenzrohr führte, ansetzte. Vor dieser Oeffnung stand der Erreger. Es war ein solches Abschliessen notwendig, da von meinem Cohärer lange Drähte zu dem Galvanometer führten, die alle Wellen, die durch die Luft gingen, auffingen und zum Cohärer leiteten.

Der angewandte Cohärer war ein sogenannter Marconi-cohärer, der aus einem Gemisch von Silber- und Nickelfeilspänen bestand, zwischen Silberbacken gelagert in einem luftleer gepumpten Raume. Im Cohärerkreis befand sich ein

kleiner Accumulator, ein Galvanometer von 1Ω Widerstand mit objectiver Ablesung und ein Balastwiderstand von 30Ω . Die Multiplikatorrolle stand 7—10 cm vom Galvanometermagnet entfernt. Eine grössere Empfindlichkeit war nicht verwendbar.

Beobachtungen.

Mittels einer Schnurleitung konnte das Inductorium vom Orte des Beobachters aus in Gang gesetzt werden. Es wurde immer einige Zeit anhaltend ein Funkenspiel des Erregers erzeugt, dann stellte sich der Galvanometerausschlag im Empfängerkreis ziemlich constant ein. Der eine Schenkel des Interferenzrohres wurde von Beobachtung zu Beobachtung um einen Centimeter ausgezogen, bei der kleineren Interferenzröhre um je $\frac{1}{2}$ cm. Die folgende Tabelle giebt in der ersten Columnne die Auszugslänge, also die Differenz der Längen beider Schenkel, in den folgenden Columnnen die Ausschläge des Galvanometers bei verschiedenen Erregern.

Auszug in mm	Ausschläge bei		
	Erreger I	Erreger II	Erreger III
0	177 sc.	145 sc.	240 sc.
10	143	125	181
20	80	20	161
30	28	17	159
40	104	110	200
50	160	140	280
60	168	155	225
70	149	87	188
80	95	10	180
90	140	80	210
100	168	122	228
110	165	130	220
120	122	—	192
130	—	—	184
Fig. 8, Curve Nr.	A	B	C

Als Minima und Maxima wurden diejenigen Punkte gewählt, die beim Durchzeichnen einer möglichst stetig ge-

krümmten Curve durch die in Coordinatenpapier eingetragenen Beobachtungspunkte sich als solche erweisen. Es tragen auf diese Weise nicht nur die wirklich beobachteten Extremwerte, sondern auch die benachbarten Punkte zur Ermittelung der wahren Extremwerte bei. Auf diese Weise ergeben sich aus zwei aufeinanderfolgenden Maximis bez. Minimis der Curven *A*, *B*, *C* die Wellenlängen in mm.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
104	108	104
96	104	100

Im Mittel $l = 103,5$ mm.

Radius des Interferenzrohres $a = 30$ mm.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für die kleinere Interferenzröhre.

Auszug in mm	Ausschläge bei	
	Erreger IV	Erreger I
0	155 sc.	145 sc.
5	80	285
10	30	20
15	16	0
20	61	54
25	135	87
30	155	175
35	107	23
40	80	29
45	92	37
50	110	115
55	120	—
60	90	—
Fig. 9, Curve Nr.	<i>D</i>	<i>E</i>

In der zweiten dieser Versuchsreihen folgen sich die Werte ziemlich unregelmässig, wie man aus der Curve *E*, Fig. 8, erkennt. Der überaus hohe Wert bei Auszug 5 mm ist sicher irgend welchen Zufälligkeiten zuzuschreiben. Es ist infolge dessen auch die Bestimmung der Wellenlänge hieraus nicht zuverlässig. Man erkennt aber, dass Maxima und Minima

annähernd ebenso verteilt sind, wie bei Curve *D*. Diese liefert die Wellenlängen

$$l = 52, \quad l = 50,$$

also im Mittel

$$l = 51 \text{ mm.}$$

Radius des Interferenzrohres $a = 15 \text{ mm.}$

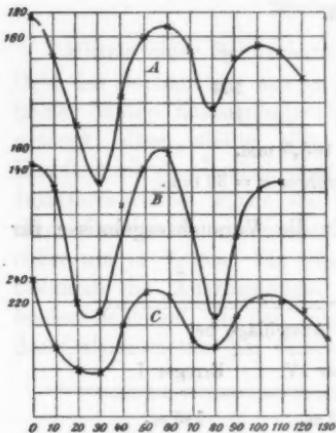


Fig. 8.

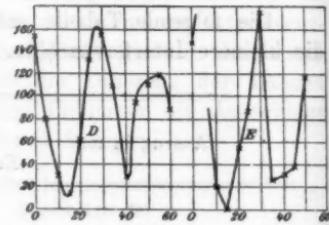


Fig. 9.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der von V. v. Lang, Drude, Becker und mir beobachteten Werte mit den aus der theoretischen Formel

$$l = \frac{2\pi}{1,84} a$$

berechneten, die die Grundschwingung des axialunsymmetrischen Falles liefert.

Radius a in cm	Wellenlängen in cm				
	v. Lang	Drude	Becker	Weber	berechnet
2,95	8,8	—	—	—	10,07
2,47	8,52	—	—	—	8,435
2,35	—	9,0	—	—	8,026
1,0	—	4,5	—	—	3,415
3,0	—	—	9,5—10,4	10,85	10,245
1,5	—	—	4,94—5,03	5,1	5,122

Die Uebereinstimmung meiner eigenen Werte mit den theoretisch bestimmten ist zufällig so gut. Die Beobachtungsfehler sind weit grösser als die gefundenen Differenzen zwischen den theoretischen und den experimentell gefundenen Wellenlängen.

Interferenzröhre ohne Ecken.

Nach V. v. Lang's Versuchen scheinen die würfelförmigen Kästchen *A*, *B* in Fig. 5 nicht ohne Bedeutung zu sein. Auch A. Becker macht darauf aufmerksam, dass die Kantenlängen derselben bei seinen Versuchen ziemlich gleich den gefundenen Wellenlängen waren, nämlich 9,98 cm bei der weiteren, 4,9 cm bei der engeren Interferenzröhre.

Da ich mit den gleichen Röhren, wie Hr. Becker, gearbeitet hatte, sah ich mich veranlasst, um einwandsfrei die Wellenlänge des Metallrohres messen zu können, eine Interferenzröhre zu construiren, die mich nicht nur von diesen Kästchen, sondern überhaupt von jeder scharfen Ecke frei machte. Diese Röhre hatte die Gestalt der (Fig. 10). An den Stellen *A* und *B* konnten 10 cm lange Glieder herausgehoben werden, die mit mehreren Oeffnungen in der Wandung versehen waren, um die Zuleitungen zum Erreger und Cohärer hindurch zu lassen. Beide, Erreger wie Cohärer, waren senkrecht zur Axe der Röhren aufgestellt. Es konnten wieder beide Schenkel bei *C D* und *E F* herausgezogen werden.

Die Stelle *B*, an der sich im Rohre der Cohärer befand, war umschlossen von einem Metallkasten, in den ein dünnes etwa $2\frac{1}{2}$ m langes Bleirohr hineinführte. Durch dieses Bleirohr liefen die Zuleitungsdrähte des Cohärers zur Multiplicatorrolle, die mitsamt Accumulator und Vorschaltwiderstand sich ebenfalls in einem Metallkasten befand. Vor diesem Kasten stand in geeigneter Stellung zu der in ihm eingeschlossenen Multiplicatorrolle das Spiegelgalvanometer. Auf diese Weise war der ganze Cohärerkreis metallisch gegen den Aussenraum abgeschlossen, und es blieb diesmal der Erregerkreis im freien Raum.

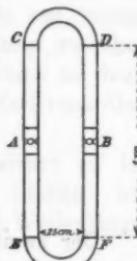


Fig. 10.

Es sei übrigens bemerkt, dass es nötig war, die Fugen der Kästen mit Stanniol sorgfältig zu verstopfen, um jede Wirkung der im Zimmer sich ausbreitenden Wellen abzuschliessen. Die angewandten Erreger waren die folgenden, die ich mit den Namen „Funkenerreger“ und „Condensatorerreger“ bezeichnen möchte:

Durch zwei diametral gegenüberliegende Oeffnungen des Rohrgliedes *A* führten zwei Glasröhren, in Kork eingesetzt. An den inneren Enden dieser Glasröhren waren Kupferkugeln von 1,2 cm Durchmesser aufgekittet. Durch die Röhren hindurch führten Kupferdrähte, die dicht vor den Kugeln endeten und so Zuleitungsfunkens lieferten. Die Glasröhren wurden so weit in das Rohr hineingeschoben, dass Funken zwischen den Kugeln überspringen konnten. Funken in Luft gaben reichlich genügend Energie.



Fig. 11.

Der zweite Erreger war äusserlich ähnlich construirt, nur waren statt der Kugeln conische Metallstücke, *A*, *B* der Fig. 11, angesetzt und es fehlten die Zuleitungsfunkens. Die Metallconusse waren so dicht aneinander geschoben, dass sie eine zwischen sie gestellte Glasplatte von 1,5 mm Dicke berührten (Fig. 11).

Dieser Apparat konnte natürlich für sich allein nicht als Erreger dienen. Er hatte auch nur den Zweck, die ausserhalb des Metallrohres erzeugten Schwingungen eines anderen Erregers in das Innere des Rohres hineinzuleiten. Zu diesem Behufe waren die durch die Glasröhren aus dem Metallrohre herausführenden Drähte *a*, *b* mittels möglichst kurzer Drähte mit den Kugeln des Erregers III (Fig. 7) verbunden.

Mittels dieser beiden Erreger wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten:

Auszug	Ausschlag bei		Auszug	Ausschlag bei	
	Funken- erreger	Condensator- erreger		Funken- erreger	Condensator- erreger
0 mm	144 sc.	175 sc.	80 mm	135 sc.	143 sc.
10	144	159	90	138	160
20	140	138	100	140	165
30	127	129	110	147	167
40	134	131	120	138	161
50	152	161	130	134	160
60	139	164	140	134	156
70	138	155			

Diese Versuchsreihen zeigen, dass die Maxima und Minima weit flacher erscheinen, als bei den früheren Versuchen. Während früher die Ausschläge von 150 sc. bis auf wenige Scalenteile herabsanken, schwanken sie jetzt nur zwischen ca. 170—130 im Maximum, d. h. es tritt hier keine so deutliche Interferenz ein, wie bei der verzweigten Interferenzröhre (Fig. 5).

Gleichwohl sind die Maxima und Minima sicher zu erkennen, und liegen angenähert an denselben Stellen, wie früher. Es ergibt sich also auch hier die gleiche Wellenlänge, nämlich 100—110 mm.

Es scheint somit bewiesen, dass diese Wellenlänge lediglich dem Rohrdurchmesser eigentlich ist, und dass die Verzweigungsstellen bez. die Kästen *A*, *B* der Fig. 5 höchstens eine reinigende Wirkung auf die Wellen hervorbringen, also andere Wellenlängen unterdrücken.

Die Oberschwingung $n = 2$, $\nu = 1$.

Ich habe versucht, durch Anwendung eines geeignet gebauten Erregers die erste Oberschwingung nach φ zu erhalten (p. 735).

In Fig. 12 ist der Kraftlinienverlauf im Rohrquerschnitt gezeichnet, wie ihn die Theorie für die genannte Oberschwingung ergibt. Fig. 13 zeigt den angewandten Condensatorerreger, dessen Kraftlinienverteilung sich möglichst der

der Fig. 12 anpasst. Der Draht *A*, *B*, der durch zwei diametral gegenüber gelegene Punkte des Zinkrohres isolirt hindurchgeleitet ist, trägt die conischen Messingstücke *a* und *b*. Diesen stehen, durch 1,5 mm dicke Glasplatten getrennt, die Conusse *c*, *d* gegenüber, von denen wieder isolirt Drähte *C* und *D* nach aussen führen. Ausserhalb des Zinkrohres sind die Stellen *A* und *B*, sowie *C* und *D* je miteinander metallisch verbunden. *E* und *F* geben schematisch die Punkte an, an denen die Kugeln eines Kugelerregers (Fig. 7) anlagen.

Verschiedene andere Anordnungen, die auch versucht wurden, gaben nur sehr unregelmässige Resultate, so z. B. alle,

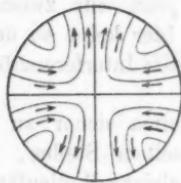


Fig. 12.

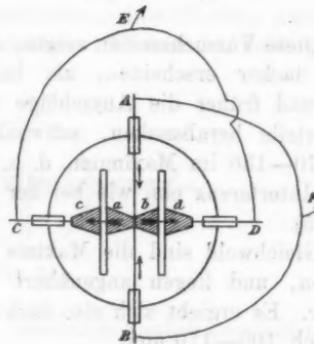


Fig. 13.

bei denen Funken im Innern des Rohres an Stelle der Condensatoren die Erregung geben sollten.

Auch bei der Erregung nach Fig. 13 mussten die letzten Spuren der Grundschwingung durch ein dem Messrohre vorgeschaltetes Interferenzrohr vernichtet werden. — Es wurde dementsprechend die Versuchsanordnung gewählt, die auch A. Becker¹⁾ bereits ähnlich zu anderen Zwecken anwandte. In Fig. 14 ist dieselbe wiedergegeben. Die Röhren haben wieder einen Durchmesser von 60 mm.

Das Interferenzrohr *A*, dessen einer Schenkel um 27 mm herausgezogen war, diente zur Vernichtung der Grundschwingung

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 8. p. 34. 1902.

Mit dem T-Rohr *B* wurde die Wellenlänge gemessen. Bei *C* war kurz vor dem Ende des Rohres der Erreger eingesetzt und das Rohr am Ende metallisch geschlossen. Das ganze

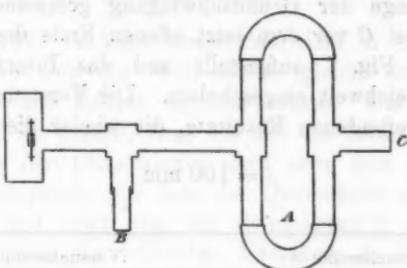


Fig. 14.

System bildete so einen vollkommen nach aussen hin abgeschlossenen Raum und es konnten nur die vom Condensatorenerreger herrührenden Wellen zu dem Cohärer gelangen.

Die so erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Länge des Rohres <i>B</i>	Ausschlag bei		Länge des Rohres <i>B</i>	Ausschlag bei	
	Versuchs- reihe 1	Versuchs- reihe 2		Versuchs- reihe 1	Versuchs- reihe 2
130 mm	110 sc.	100 sc.	160 mm	190 sc.	80 sc.
135	176	165	165	150	109
140	127	114	170	100	65
145	118	105	175	—	50
150	62	86	180	—	45
155	85	60	185	—	63

Es ergeben sich hieraus die Wellenlängen:

Aus zwei aufeinanderfolgenden Maximis:

bei Versuchsreihe 1: $l = 60$ mm,

bei Versuchsreihe 2: $l = 60$ mm.

Aus zwei aufeinanderfolgenden Minimis:

bei Versuchsreihe 2: $l = 50$ mm.

Der theoretisch sich ergebende Wert ist (vgl. p. 735):

$$l = 61,8 \text{ mm.}$$

Die Uebereinstimmung ist so gut, wie man sie bei der Methode der Wellenmessung erwarten kann.

Es wurde nun noch mit der gleichen Versuchsanordnung die Wellenlänge der Grundschwingung gemessen. Zu dem Zweck war bei *C* vor dem jetzt offenen Ende des Rohres der Kugelerreger Fig. 7 aufgestellt und das Interferenzrohr *A* beiderseits gleichweit eingeschoben. Die Versuchsreihe 3 enthält die so gefundenen Resultate, die wieder die Wellenlänge

$$l = 100 \text{ mm}$$

ergeben.

Versuchsreihe 3		Versuchsreihe 3	
Länge des Rohres <i>B</i>	Ausschlag des Galvanometers	Länge des Rohres <i>B</i>	Ausschlag des Galvanometers
130 mm	235 sc.	170 mm	214 sc.
140	258	180	223
150	285	190	226
160	208	200	220

Die hier folgenden Curven (Fig. 15) geben graphisch die drei Versuchsreihen dieses Abschnittes wieder.

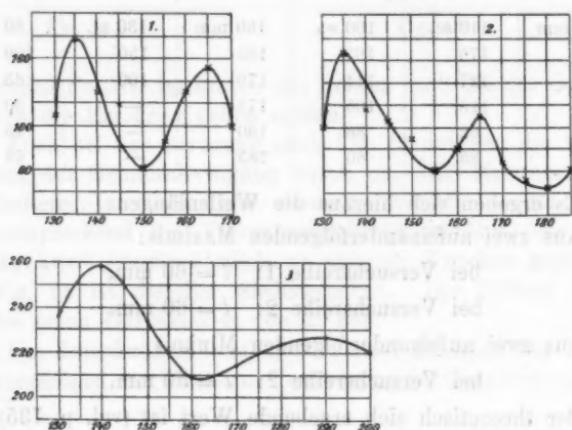


Fig. 15.

Schwingungen in einem Rohre von quadratischem Querschnitt.

Auf p. 737, ist kurz ausgeführt, dass in einem quadratischen Rohre sich die Wellenlänge gleich dem doppelten Durchmesser des Rohres ergeben müsse. Um diese Frage experimentell zu prüfen, liess ich mir ein Interferenzrohr anfertigen, dass den Dimensionen nach etwa dem in Fig. 5 abgebildeten entsprach, nur dass der Querschnitt aller Rohrteile quadratisch und zwar von der Seitenlänge 6 cm war. Es fehlten außerdem die cubischen Kästchen *A*, *B* (Fig. 5); es waren also die Verzweigungsrohren direct aneinander angesetzt.

Von Erregern wurde zunächst wieder der Erreger (Fig. 7) verwandt, dessen Kugeln 42 mm Durchmesser hatten und außerdem ein Kugelerreger, der früher noch nicht verwandt wurde, dessen Kugeln 10 cm Durchmesser hatten, also weit grösser waren, als die bisher verwandten. Im Prinzip war er ebenso construirt wie der andere Kugelerreger. Er wurde übrigens ohne Paraffinölfüllung verwandt und lieferte hinreichend Energie. Das Ende des Interferenzrohres, vor dem der Erreger aufgestellt war, hatte einen Ansatz von 60 cm Länge und den gleichen Querschnitt, wie das Interferenzrohr. Das andere Ende mündete in einen Metallkasten, in dem sich der Cohärer befand. Der ganze Cohärerkreis war wieder gegen den Aussenraum metallisch abgeschlossen.

Die drei Versuchsreihen der folgenden Tabelle geben die auf folgende Weise erhaltenen Resultate:

a Erregerkugeln 42 mm, Funken in Paraffinöl,

b Erregerkugeln 100 mm, Funken in Luft,

c wie *B*. Der zu Messzwecken nicht verwandte Schenkel des Rohres war 50 mm weit ausgezogen.

Die erste Column giebt die Auszugslänge des zum Messen verwandten Schenkels.

Auszuglänge	Ausschlag des Galvanometers		
	a	b	c
0 mm	187 sc.	174 sc.	50 sc.
10	188	188	57
20	139	75	98
30	113	85	115
40	143	125	123
50	195	148	142
60	199	145	107
70	191	124	14
80	184	112	0
90	155	45	50
100	156	60	119
110	165	—	123
120	171	—	106
130	167	—	—

Die Maxima und Minima folgen sich hier fast ausnahmslos in Abständen von 30 mm. Nur in Versuchsreihe (b) erscheint der zweite Maximalwert etwas gegen 0 hin verschoben (bei 56 mm statt bei 60). Es ergibt sich demnach mit ziemlicher Sicherheit als Wellenlänge der Wert:

$$l = 120 \text{ mm},$$

wie es die Theorie für ein quadratisches Rohr von 60 mm Durchmesser verlangt.

Es ist bemerkenswert, dass der grosse Kugelerreger weit schärfere Minima lieferte, als der kleine. So geht bei Versuchsreihe (c) der Ausschlag bei günstiger Interferenzstellung des Rohres vom Maximalwert 142 sc. auf 0 sc. zurück, eine Interferenz, wie ich sie bei meinen kreisförmigen Röhren niemals erhalten habe.

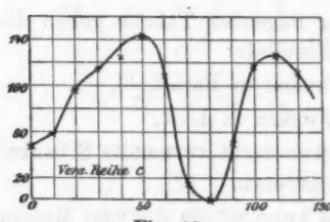
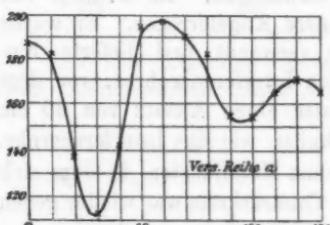


Fig. 16.

Rohres vom Maximalwert 142 sc. auf 0 sc. zurück, eine Interferenz, wie ich sie bei meinen kreisförmigen Röhren niemals erhalten habe.

Bei Versuchsreihe (c) verlaufen die Ausschläge ziemlich unregelmässig, bis zu dem Moment, wo beide Schenkel gleich lang sind. Erst dann setzen deutlich ausgeprägte Maxima und Minima ein.

Es sei zum Schluss noch auf einen wesentlichen Unterschied zwischen den Wellen im runden, und denen im quadratischen Rohre aufmerksam gemacht.

A. Becker¹⁾ hat bereits constatirt, dass durch sein Interferenzrohr mit kreisförmigem Querschnitt die elektrischen Wellen nicht mehr hindurch können, wenn die Ebene des Interferenzrohres senkrecht steht zu der Ebene, in der sich Erreger und Cohärer befinden. Ich habe bei kreisförmigen Röhren diese Thatsache bestätigt gefunden. Der Cohärer spricht bei senkrechter Stellung des Interferenzrohres überhaupt nicht mehr an. Anders verhält es sich bei quadratischem Rohre, wie aus der folgenden Tabelle folgt:

Winkel	Ausschläge		
	a	b	c
0°	148 sc.	157 sc.	150 sc.
45	165	170	165
90	171	159	170

Die erste Column enthält die Winkel, die die Krümmungsebene des Interferenzrohres bei den verschiedenen Versuchen mit der Ebene, in der die Schwingungen des Erregers erfolgen, bildet. Die anderen Columnen enthalten die Galvanometerausschläge bei drei verschiedenen Versuchsreihen. Es zeigt sich nach der Tabelle, dass, wenn überhaupt vorhanden, der Intensitätsunterschied bei den verschiedenen Stellungen der Interferenzröhre nur äusserst klein ist.

Heidelberg, den 6. März 1902.

1) A. Becker, l. c. p. 32.

(Eingegangen 13. Mai 1902.)

2. Ueber die Wärmeproduction in zähen Flüssigkeiten; von G. Jaumann.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; 111. Abt. IIa. Februar 1902.)

Die Wärmeproduction im Innern einer bewegten Flüssigkeit muss durch ein Nahewirkungsgesetz bestimmt sein, und zwar durch die Werte der Geschwindigkeit und ihrer Dervierten an dem betrachteten Orte bestimmt, hingegen unabhängig sein von der Bewegungsform der Flüssigkeit in der weiteren Umgebung dieses Ortes.

Diese Wärmeproduction durch „innere Reibung“ ist im Gegensatze zu ihrem nur auf triviale Vorstellungen zurückzuführenden Namen eine fundamentale Erscheinung und dürfte also durch ein sehr einfaches Differentialgesetz bestimmt sein, ähnlich wie die Wärmeproduction in einem Raumelemente eines elektrischen Stromes nach dem Joule'schen Gesetz einfach durch die specifische Leitfähigkeit und das Quadrat der elektrischen Kraft oder, was dasselbe ist: durch das Product des specifischen Widerstandes und des *Quadrates des Quirls* der magnetischen Kraft bestimmt ist.

In manchen einfachen Fällen ist nun die Wärmewirkung der inneren Reibung durch ein ganz ähnliches Gesetz bestimmt, und zwar vor allem in dem typischen Falle der inneren Reibung, wo Flüssigkeitsschichten in paralleler Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit strömen. Es ist dann, wie man leicht berechnet, die Wärmeproduction pro Volumen- und Zeiteinheit durch das Product des Reibungscoefficienten und des *Quadrates des Quirls* oder der Rotation der Strömung bestimmt.

Tumlirz¹⁾ gibt einen anderen speciellen Fall an, in welchem die Reibungswärme durch das Quadrat des Quirls bestimmt wird. Eine *incompressible* Flüssigkeit, welche in *allen Grenzflächen des Raumes* τ ruht, producirt pro Secunde eine

1) O. Tumlirz, Wied. Ann. 40. p. 146. 1890.

Wärmemenge W , welche dem Raumintegral des Quadrates des Quirls Q proportional ist:

$$W = \mu \int_{\tau} Q^2 d\tau,$$

worin μ der Reibungscoefficient ist. Es lässt sich jedoch diese Gleichung nicht auf ein beliebiges Raumelement beziehen, da die Grenzen des Integrals ganz speciell angenommen sind.

In anderen Fällen sieht man hingegen sofort ein, dass der Quirl der Strömung die Wärmeproduction nicht bestimmen kann. Wenn eine Flüssigkeitsmasse wie ein starrer Körper rotirt, so hat diese Strömung überall einen Quirl, welcher der doppelten Winkelgeschwindigkeit gleich ist, und dennoch finden hierbei keine relativen Verschiebungen der Flüssigkeitsteile statt und kann also keine Wärme producirt werden. Andererseits kann man von den meisten Potentialströmungen erwarten, dass sie Reibungswärme produciren, obwohl doch der Quirl dieser Strömungen Null ist.

Immerhin schien es mir der kleinen Mühe wert, die Spur dieses einfachen Gesetzes weiter zu verfolgen, und es soll im Folgenden versucht werden, dasselbe richtig zu formuliren.

1. Ueber die Grösse der Wärmewirkung der inneren Reibung kann ein Zweifel nicht bestehen, denn diese kann in jedem Falle aus der von den bekannten Flächenkräften der Reibung geleisteten Arbeit berechnet werden.

Betrachten wir einen Raum τ , welcher von der Oberfläche ω umschlossen wird, so kann die Wirkung der ausserhalb dieses Raumes befindlichen Flüssigkeit auf die innerhalb desselben befindliche Flüssigkeit ersetzt werden durch diese Oberflächenkräfte. Auf ein Oberflächenelement, dessen äussere Normale die x -Richtung hat, muss dann bekanntlich eine Kraft pro Flächeneinheit ausgeübt werden, deren Componenten die Werte haben:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = 2\mu \frac{\partial u}{\partial x}, \quad Y_x = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), \\ Z_x = \mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), \end{array} \right.$$

worin u, v, w die Componenten der Geschwindigkeit und μ der Reibungscoefficient ist. Durch cyklische Vertauschung erhält

man die Kraft $X_y Y_y Z_y$, welche auf ein zur y -Richtung senkrecht Flächenelement wirkt, und endlich die Kraft $X_z Y_z Z_z$, welche auf ein zur z -Richtung senkrecht Flächenelement wirkt.

Zu den nach auswärts gerichteten Normalcomponenten X_x , Y_y und Z_z addirt sich jedoch noch der negative Druck p , welcher eine Function der Dichte der Flüssigkeit und ihrer Temperatur ist.

Die beste Rechtfertigung dieser Werte der Oberflächenkräfte der Reibung findet sich in einer alten Abhandlung von Stefan.¹⁾

Die Arbeit einer Kraft pro Zeiteinheit wird durch das innere Product derselben und der Geschwindigkeit gegeben. Die Arbeit der Oberflächenkräfte wird durch das Oberflächenintegral dieses inneren Productes bestimmt. Es sind:

$$[u(X_x - p) + v Y_x + w Z_x] dy dz,$$

$$[v(Y_y - p) + w Z_y + u X_y] dz dx$$

und $[w(Z_z - p) + u X_z + v Y_z] dx dy$

die Componenten eines Elementes dieses Oberflächenintegrals, welches sich leicht in ein Raumintegral verwandeln lässt. Beziehen wir dieses auf ein Raumelement, so erhalten wir für die Arbeit E der Oberflächenkräfte, welche auf dieses Element wirken, bezogen auf die Volumen- und Zeiteinheit, den Wert:

$$E = \frac{\partial}{\partial x} [u(X_x - p) + v Y_x + w Z_x] + \frac{\partial}{\partial y} [v(Y_y - p) + w Z_y + u X_y] + \frac{\partial}{\partial z} [w(Z_z - p) + u X_z + v Y_z].$$

Diese Arbeit zerfällt in zwei Teile. Der eine derselben vermehrt die *Bewegungsenergie* der in dem Raumelemente enthaltenen Flüssigkeit, der zweite bewirkt deren *Deformation*.

Um die zur Aenderung der Bewegungsenergie verbrauchte Arbeit zu finden, denken wir uns das Raumelement zunächst undeformirbar oder starr. Da das Trägheitsmoment desselben von höherer Ordnung unendlich klein ist als seine Masse und die Winkelgeschwindigkeit endlich ist, so kommt es nur auf

1) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 46. p. 8. 1862.

die Translation desselben an. Wir brauchen also in obigem Ausdruck für die Gesamtarbeit E nur die Geschwindigkeitscomponenten als unabhängig von den Coordinaten zu betrachten, um jenen Betrag A der Arbeit zu erhalten, welcher sich pro Volumen- und Zeiteinheit in *Bewegungsenergie* umsetzt. Es ist also:

$$A = - \left(u \frac{\partial p}{\partial x} + v \frac{\partial p}{\partial y} + w \frac{\partial p}{\partial z} \right) + u \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) + v \left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \right) + w \left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \right).$$

Der Rest der geleisteten Arbeit, welcher die Deformation des Raumelementes bewirkt, verwandelt sich in vollkommen elastischen Körpern in die potentielle elastische Energie, in Flüssigkeiten und Gasen jedoch gänzlich in *Wärme*. Die pro Volumen- und Zeiteinheit entwickelte Wärme Q ist so-nach (in mechanischem Maass):

$$Q = E - A,$$

und wir haben also:

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} Q = -p \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + X_x \frac{\partial u}{\partial x} + X_y \frac{\partial u}{\partial y} + X_z \frac{\partial u}{\partial z} \\ \quad + Y_x \frac{\partial v}{\partial x} + Y_y \frac{\partial v}{\partial y} + Y_z \frac{\partial v}{\partial z} \\ \quad + Z_x \frac{\partial w}{\partial x} + Z_y \frac{\partial w}{\partial y} + Z_z \frac{\partial w}{\partial z}. \end{array} \right.$$

Der erste Teil dieser Wärmeproduction entspricht der adiabatischen Compression unter dem Drucke p . Thatsächlich ist die Divergenz der Geschwindigkeit

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \Theta$$

gleich der Volumenzunahme der Volumeneinheit in der Zeiteinheit. Der Rest der entwickelten Wärme ist also die *Reibungswärme* W .

Setzen wir die Werte der Oberflächenkräfte aus (1) ein, so erhalten wir für die in dem Volumenelement $d\tau$ und in der Zeit dt entwickelte Reibungswärme dW den Wert (in mechanischem Maass):

$$(3) \left\{ \begin{aligned} dW = \mu & \left[2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau dt, \end{aligned} \right.$$

eine Gleichung, welche bereits von Helmholtz¹⁾ (1869) abgeleitet wurde, allerdings nur für incompressible Flüssigkeiten und unter der Voraussetzung, dass dieselben sich unendlich langsam bewegen, sodass man die totalen Differentialquotienten gleich den partiellen setzen kann.

Wie man aus obiger einfacher Ableitung ersieht, gilt aber die Gleichung (3) für die Reibungswärme ganz allgemein, auch für compressible beliebig rasch bewegte Flüssigkeiten.

2. Die gewonnene Differentialgleichung für die Wärmewirkung der inneren Reibung hat eine ganz zufällige, von dem Gange der Rechnung herrührende und sehr complicirte Form. Man erkennt aus derselben nicht einmal die doch notwendig vorhandene Invarianz der Wärmeproduction bei Aenderung des Coordinatensystems. Die einzelnen Glieder des Ausdruckes (3) haben nämlich keineswegs eine invariante Bedeutung.

Wählen wir als Coordinatenrichtungen die *Hauptspannungsrichtungen* des betrachteten Volumenelementes, so können wir in Gleichung (2) die Tangentialspannungen gleich Null setzen und erhalten:

$$dW = \left(X \frac{\partial u}{\partial x} + Y \frac{\partial v}{\partial y} + Z \frac{\partial w}{\partial z} \right) d\tau dt,$$

worin

$$X = 2 \mu \frac{\partial u}{\partial x}, \quad Y = 2 \mu \frac{\partial v}{\partial y}, \quad Z = 2 \mu \frac{\partial w}{\partial z}$$

die Hauptspannungen sind. Es ist also:

$$(4) \quad 2 \mu dW = (X^2 + Y^2 + Z^2) d\tau dt.$$

Die pro Volumen- und Zeiteinheit in einem kleinen Raumelemente entwickelte Reibungswärme ist also der *Summe der Quadrate der Hauptspannungen* proportional.

Dies ist nun wohl ein einfacher Ausdruck, es ist aber damit nicht viel gewonnen. Die Invarianz desselben ist zwar einleuchtend, wurde aber auch bei der Ableitung desselben aus der für ein beliebiges Coordinatensystem geltenden Form still-

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 225. 1882.

schweigend vorausgesetzt. Für die Berechnung der Wärmewirkung wird im allgemeinen Gleichung (4) weniger bequem sein als Gleichung (3), weil sich die Hauptspannungen nur schwer berechnen lassen.

3. Die Bewegungsform einer Flüssigkeit unterscheidet sich im allgemeinen auch in den kleinsten Teilen von der Bewegungsform eines starren Körpers. Man muss, wenn man die Werte der Geschwindigkeit und ihrer Derivate in einem Punkte der Flüssigkeit kennt, entscheiden können, ob sie sich dort wie ein starrer Körper bewegt oder nicht.

Die Bedingung der *Incompressibilität* wird vielfach verwendet. Die Beziehung zwischen den Derivaten der Geschwindigkeit, welche erfüllt sein muss, damit ein Stoff in einem kleinsten Teile sich wie eine incompressible Flüssigkeit bewegt, ist

$$\Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

und es ist diese Divergenz der Geschwindigkeiten eine auch in anderen Beziehungen wichtige Invariante. Die Beziehung zwischen den Derivaten der Geschwindigkeit, welche erfüllt sein muss, damit ein Stoff in einem seiner kleinsten Teile sich wie ein *starrer Körper* bewegt, ist aber nicht weniger interessant und sehr leicht aufzustellen.

Wir können diese Bedingungsgleichung auf eine ähnliche Form bringen, wie sie die Continuitätsgleichung hat, und zwar auf die Form:

$$(5) \quad D = 0.$$

Hierin ist D ein gewisses Aggregat von partiellen Ableitungen der Geschwindigkeitskomponenten. Diese Differentialform D , welche *invariant* sein soll, wollen wir die *Deformationsgeschwindigkeit* an dem betrachteten Orte nennen.

Die Deformationsgeschwindigkeit D ist für uns von Interesse, weil es wahrscheinlich ist, dass die Reibungswärme W eine Function von D ist, da jedenfalls $W = 0$ wird, wenn $D = 0$ ist.

Ein Stoff erfährt während seiner Bewegung an irgend einem Punkte keine Deformation, wenn sämtliche drei Hauptdilatationen an dieser Stelle Null sind. Diese drei Bedingungen lassen sich in eine zusammenfassen: es muss die Summe der

Quadrat der drei Hauptdilatationen gleich Null sein. Die *Deformationsgeschwindigkeit D* wird Null sein, wenn die Summe der Quadrate der drei Hauptdilatationsgeschwindigkeiten λ_1 , λ_2 und λ_3 gleich Null ist.

Seien

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial w}{\partial z}$$

die Dilatationsgeschwindigkeiten, ferner

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)$$

die Schiebungsgeschwindigkeiten, so sind die Hauptdilatationsgeschwindigkeiten λ bekanntlich die Wurzeln der Gleichung:

$$\left| \begin{array}{ccc} \frac{\partial u}{\partial x} - \lambda, & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), & \frac{\partial v}{\partial y} - \lambda, & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right), & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right), & \frac{\partial w}{\partial z} - \lambda \end{array} \right| = 0.$$

Ordnet man dieselbe nach Potenzen von λ und betrachtet die zwei Coefficienten:

$$\begin{aligned} \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 &= \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \\ \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_3 \lambda_1 &= \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial x} \\ &\quad - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \\ &\quad - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2, \end{aligned}$$

so kann man den Wert:

$$\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 = D$$

leicht bilden und erhält endlich die *Deformationsgeschwindigkeit D*:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} D = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \\ \quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2. \end{array} \right.$$

Diese Ableitung gilt sowohl für elastische, als für flüssige Körper. Sie hat keinen physikalischen, sondern rein geometrischen Charakter.

Die Bedingung $D = 0$ ist notwendig und hinreichend, damit der Stoff sich in dem betrachteten Zeit- und Raum-element wie ein starrer Körper bewegt. Die Incompressibilitätsbedingung ist natürlich von selbst erfüllt, wenn $D = 0$ ist.

Da die Hauptdilatationen λ invariant sind, so ist die Deformationsgeschwindigkeit D ein invarianter, von der Bewegung des Coordinatensystems unabhängiger Wert, welcher ebenso bemerkenswert ist wie die Divergenz Θ der Bewegung.

Man erkennt nun sofort aus Gleichung (6) und Gleichung (3), dass die in einem Volumenelement $d\tau$ und in der Zeit dt entwickelte Reibungswärme dW der Deformationsgeschwindigkeit D einfach proportional ist. Es gilt:

$$(7) \quad dW = 2\mu D dt d\tau,$$

und wir haben hiermit ein Gesetz der Wärmewirkung der inneren Reibung gewonnen, dessen einfache Bedeutung nicht zu verkennen ist.

4. Ich ging ursprünglich von der Frage aus, wodurch sich die Bewegungsform einer quirlenden Strömung von der Bewegungsform eines rotirenden Körpers unterscheidet. Man erhält so, unabhängig von der Betrachtung der (nicht invarianten) Schiebungen und Dilatationen, einen Ausdruck für die Deformationsgeschwindigkeit D , welcher sich durch seine anschaulichkeit und ersichtlich invariante Form auszeichnet.

Man bezeichnet gewöhnlich den Quirl als die doppelte Winkelgeschwindigkeit des Flüssigkeitsteilchens. Damit man sich aber überhaupt den Begriff der Winkelgeschwindigkeit bilden kann, müssen die Teile des Körpers eine ganz bestimmte Regelmässigkeit in ihrer Bewegung erkennen lassen, sodass man eine innerhalb oder ausserhalb des Körpers liegende Rotationsaxe angeben kann. Es ist dies der Fall bei jeder Bewegung eines starren Körpers und mancher Teile der Flüssigkeit, in welchen der Quirl einen constanten Wert hat. In diesen Fällen ist der Quirl gleich der doppelten Winkelgeschwindigkeit und ist damit eine Gleichung zwischen zwei unabhängig zu messenden Grössen ausgesprochen. Wenn jedoch die Flüssigkeit eine allgemeinere Bewegungsform hat, so verliert der Begriff Winkelgeschwindigkeit jeden selbständigen Sinn. Es dürfte richtig sein, dass wenn man ein kleines Teilchen der Flüssig-

keit sich plötzlich erstarrt denkt, dieses dann mit einer Winkelgeschwindigkeit rotirt, welche gleich dem halben Quirl ist, welcher vorher an dieser Stelle vorhanden war, aber eben durch dieses Erstarren wird im allgemeinen die Bewegungsform der Flüssigkeit an dieser Stelle wesentlich geändert. Man könnte versucht sein, anzunehmen, dass, da in einem unendlich kleinen Teile der Flüssigkeit der Quirl constanten Wert hat, die kleinsten Teile der Flüssigkeit wie starre Körper rotieren. Dies wäre aber nicht richtig. Auch in den kleinsten Teilen unterscheidet sich die Bewegung einer Flüssigkeit im allgemeinen wesentlich von der Bewegung eines starren Körpers.

Die Winkelgeschwindigkeit Ω eines starren Körpers lässt sich durch zwei wesentlich verschiedene Differentialformen definiren, nämlich 1. durch die Gesetzmässigkeit in der Verteilung der Geschwindigkeiten und 2. durch die Gesetzmässigkeit in der Verteilung der *Centralbeschleunigungen*.

Die Centralbeschleunigung φ in einem rotirenden Körper bestimmt sich durch

$$\varphi = -\Omega^2 r,$$

worin r der Radius ist. Bezeichne α den Drehungswinkel, x die Richtung der Rotationsaxe, so bestimmt sich das Oberflächenintegral der Centralbeschleunigungen φ über eine geschlossene feststehende Oberfläche ω , deren Normale ν ist und welche den Raum τ umschliesst, durch:

$$\int_{\omega} \varphi \cos(\varphi, \nu) d\omega = - \int_{\omega} \Omega^2 r \cdot r d\alpha dx = - 2 \Omega^2 \int_{\tau} d\tau.$$

Würde der Körper ausser seiner Rotation noch eine translativen Beschleunigung haben, so würde diese das Oberflächenintegral der *totalen Beschleunigungen*, bezogen auf eine geschlossene Oberfläche, nicht ändern. Es ist also

$$\int_{\omega} \varphi \cos(\varphi, \nu) d\omega = \int_{\omega} \left(\frac{du}{dt} dy dz + \frac{dv}{dt} dz dx + \frac{dw}{dt} dx dy \right).$$

Für eine geschlossene feststehende Oberfläche ist sonach das Oberflächenintegral der totalen Beschleunigungen der Teile des rotirenden Körpers stets gleich und entgegengesetzt dem Raumintegral über das doppelte Quadrat der Winkelgeschwindigkeit.

Das Oberflächenintegral kann man in das Raumintegral der *Divergenz der totalen Beschleunigungen* verwandeln, welche wir mit $(\text{Div } dV/dt)$ bezeichnen wollen, worin V die totale Geschwindigkeit bedeutet. Es ist

$$\text{Div } \frac{d}{dt} V = \frac{\partial}{\partial x} \frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{dw}{dt}.$$

Betrachten wir statt des Raumes τ nur ein Element desselben, so erhalten wir die Beziehung:

$$\text{Div } \frac{d}{dt} V = -2\Omega^2,$$

welche eine neue differentielle Definition des Quadrates der Winkelgeschwindigkeit Ω ausspricht. Hält man mit dieser die bekannte Beziehung zwischen der Winkelgeschwindigkeit Ω und dem Quirl Q zusammen

$$Q = 2\Omega,$$

so ergiebt sich die gesuchte Differentialgleichung:

$$(8) \quad \frac{1}{2}Q^2 + \text{Div } \frac{d}{dt} V = 0,$$

welche eine Bedingung darstellt, dass eine Flüssigkeit in ihrem kleinsten Teile wie ein starrer Körper sich bewegt. Dieselbe reicht jedoch nicht hin, sondern es muss noch die Bedingung der Incompressibilität:

$$\text{Div } V = \Theta = 0$$

hinzugefügt werden. Die Gleichung (8) ist also die Bedingung, dass eine *incompressible* Flüssigkeit sich in dem kleinsten Teile wie ein starrer Körper bewegt.

5. Um die allgemeine Bedingung zu finden, dass eine *compressible* Flüssigkeit sich in dem betrachteten kleinsten Teile wie eine starre Masse bewegt, müssen wir die allgemeinste Bewegungsform eines compressiblen Körpers betrachten, welche man noch als eine wahre Rotation ansehen kann.

Wenn in einem Körper von *endlicher* Ausdehnung die Geschwindigkeiten bis auf *unendlich kleine* Abweichungen so verteilt sind, wie in einem rotirenden Körper, dann ist man über die Winkelgeschwindigkeit und die Lage der Rotationsaxe dieses Körpers nicht im Zweifel. Es kann also der Körper während seiner Rotation noch andere mit Deformation ver-

bundene Bewegungen ausführen, wodurch zu den Rotationsgeschwindigkeiten V und den Centralbeschleunigungen φ sich noch die Zusatzgeschwindigkeiten V' und Beschleunigungen φ' geometrisch addiren, jedoch müssen die Zusatzgeschwindigkeiten V' unendlich klein sein.

Deshalb müssen aber keineswegs die hinzukommenden Beschleunigungen φ' unendlich klein sein¹⁾, und es können also in einem rotirenden compressiblen Körper die totalen Beschleunigungen wesentlich andere Werte haben als die Centralbeschleunigungen, und es gilt in einem solchen Körper die Gleichung (8) nicht allgemein.

Es ist zwar auch hier das Quadrat der Winkelgeschwindigkeit Ω bestimmt durch die Divergenz der Centralbeschleunigungen φ , also:

$$(9) \quad \frac{1}{2} Q^2 = 2 \Omega^2 = - \operatorname{Div} \varphi.$$

Die tatsächlich vorhandenen Beschleunigungen dV/dt setzen sich aber aus den Centralbeschleunigungen φ und den Zusatzbeschleunigungen dV'/dt zusammen, und es ist also

$$\operatorname{Div} \varphi = \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V'.$$

Die Divergenz der Zusatzbeschleunigungen ($\operatorname{Div} dV'/dt$) ist ein invariabler Wert und kann durch Rotation und Translation nicht geändert werden. Wir können also für einen Augenblick die Zusatzbewegungen für sich allein betrachten. Dann sind alle vorhandenen Geschwindigkeiten V' unendlich klein, und man wird alle totalen Änderungen nach der Zeit gleich den partiellen Änderungen setzen können. In diesem Falle kann man die Folge der Differentiationen umtauschen und setzen

$$\operatorname{Div} \frac{d}{dt} V' = \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V'.$$

1) Beispielsweise kann der Körper während seiner Rotation unter Deformation Schwingungen ausführen, deren Amplitude unendlich klein von zweiter Ordnung, deren Schwingungsdauer aber unendlich klein von erster Ordnung ist. Die durch diese Zusatzbewegungen bewirkten Geschwindigkeiten V' sind, wie es gefordert wird, unendlich klein, während die hierdurch bedingten Beschleunigungen φ' endlich sind.

Diese Beziehung besteht auch während der Rotation. Die endlichen Rotationsgeschwindigkeiten haben aber präcis keine Divergenz. Es ist also

$$\operatorname{Div} V' = \operatorname{Div} V,$$

worin V die totale Geschwindigkeit ist, und ferner

$$\frac{d}{dt} \operatorname{Div} V' = \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V,$$

also endlich

$$\operatorname{Div} \frac{d}{dt} V' = \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V.$$

Es ergibt sich also die Divergenz der Centralbeschleunigungen zu:

$$\operatorname{Div} \varphi = \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V,$$

worin:

$$\operatorname{Div} \frac{d}{dt} V = \frac{\partial}{\partial x} \frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{dw}{dt}$$

und

$$\frac{d}{dt} \operatorname{Div} V = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)$$

und wir erhalten endlich aus Gleichung (9) die gesuchte Differentialgleichung:

$$(10) \quad \frac{1}{2} Q^2 + \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V = 0,$$

welche die allgemeinste Bedingung darstellt, dass ein Stoff an dem betrachteten Punkt in dem betrachteten Zeitelement sich wie ein starrer Körper bewegt.

Wir haben hiermit eine andere sehr anschauliche Form für die *Deformationsgeschwindigkeit* D gewonnen. Es ist

$$(11) \quad D = \frac{1}{2} Q^2 + \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V.$$

Dieser Wert wurde auf einem wesentlich anderen, ja geradezu entgegengesetzten Wege erhalten, wie der in Gleichung (6) angegebene Wert. Während wir in Abschnitt 3 von der Betrachtung einer allgemeinen Bewegungsform ausgegangen sind, die Deformationen abnehmen liessen und so die Bedingung erhalten haben, dass die Bewegungsform eben anfängt, eine einfache Rotation zu werden, haben wir in diesem Abschnitte mit der Betrachtung der reinen Rotation begonnen, die Deformationen zunehmen lassen und die Bedingung erhalten, unter welcher die Bewegungsform eben aufhört, eine Rotation zu sein.

Es ist selbstverständlich, dass diese beiden Werte (6) und (11) von D gleichzeitig Null sein müssen. Dass aber diese Werte auch für *beliebig grosse Deformationen identisch* sind, ist eine bemerkenswerte Thatsache, von deren Richtigkeit man sich leicht überzeugen kann, indem man in Gleichung (11) die totalen Änderungen nach dem Euler'schen Satz:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} + v \frac{\partial a}{\partial y} + w \frac{\partial a}{\partial z},$$

worin a eine beliebige Function von x, y, z und t ist, durch die partiellen Änderungen ersetzt und berücksichtigt, dass

$$Q^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2.$$

Hält man damit zusammen, dass auch die Reibungswärme dieser Deformationsgeschwindigkeit D proportional ist, so wird man nicht zweifeln, dass letztere ein physikalisch wichtiger Scalar ist.

Derselbe geht in extremen Fällen einerseits in das Quadrat des Quirls der Geschwindigkeit, andererseits in die Divergenz der Beschleunigungen über. Diese beiden extremen Formen der Deformationsgeschwindigkeit sind aber an sich nicht invariante Werte, haben also keine physikalische Bedeutung, sondern ihre Summe erst ist invariant.

6. Nach Gleichung (7) und (11) ist die in einem Volumenelement $d\tau$ und in der Zeit dt entwickelte Reibungswärme dW (in mechanischem Maass) bestimmt durch:

$$(12) \quad dW = 2\mu \left(\frac{1}{2} Q^2 + \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V \right) dt d\tau.$$

Um die Wärmeproduction in dem Raume τ zu finden, wollen wir zunächst das Raumintegral betrachten:

$$\int_{\tau} \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V d\tau = \int_{\tau} \frac{d\Theta}{dt} d\tau,$$

worin

$$\Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Aus der Continuitätsgleichung folgt:

$$-\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \varrho \Theta + u \frac{\partial \varrho}{\partial x} + v \frac{\partial \varrho}{\partial y} + w \frac{\partial \varrho}{\partial z},$$

worin ϱ die Dichte ist. Es ist also

$$\Theta = -\frac{1}{\varrho} \frac{d \varrho}{d t} = +\frac{1}{A} \frac{d A}{d t},$$

worin A das Volumen des auf seiner Bahn verfolgten Flüssigkeitsteilchens ist. Hieraus folgt:

$$\frac{d \Theta}{d t} = -\frac{1}{A^2} \left(\frac{d \Theta}{d t} \right)^2 + \frac{1}{A} \frac{d^2 A}{d t^2} = -\Theta^2 + \frac{1}{A} \frac{d^2 A}{d t^2}.$$

Erfassen wir einen bestimmten Augenblick, für welchen

$$d \tau = A$$

gesetzt werde, so ist

$$\frac{d \Theta}{d t} d \tau = -\Theta^2 d \tau + \frac{d^2 A}{d t^2}$$

und

$$\int \frac{d \Theta}{d t} d \tau = - \int \Theta^2 d \tau + \sum_{\tau} \frac{d^2 A}{d t^2}.$$

Es ist aber

$$\sum_{\tau} \frac{d^2 A}{d t^2} = \frac{d^2}{d t^2} \sum_{\tau} A = \frac{d^2 R}{d t^2},$$

worin R das ganze Volumen einer Flüssigkeitsmasse bezeichnet, welche in dem betrachteten Augenblick den Raum τ erfüllt, dessen Oberfläche ω feststehend gedacht wird, während R sich mit der Zeit ändert. Wir haben also

$$(13) \quad \int_{\tau} \frac{d \Theta}{d t} d \tau = - \int_{\tau} \Theta^2 d \tau + \frac{d^2 R}{d t^2}.$$

Es ist ferner praktisch, das Raumintegral über die Divergenz der totalen Beschleunigungen in das Oberflächenintegral

der totalen Beschleunigung $\Phi = dV/dt$ zu verwandeln. Sei v die Normale der Oberfläche ω , so ist

$$(14) \quad \int_{\tau} \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V \cdot d\tau = \int_{\omega} \Phi \cos(\Phi, v) d\omega.$$

Wir können nun die Gleichung (12) integrieren und erhalten für die Reibungswärme W , welche pro Secunde in dem Raume τ entwickelt wird, welcher durch eine beliebige unveränderliche Oberfläche ω in der bewegten Flüssigkeit begrenzt wird, den Wert (in mechanischem Maass):

$$(15) \quad W = \mu \int_{\tau} (Q^2 + 2\Theta^2) d\tau + 2\mu \int_{\omega} \Phi \cos(\Phi, v) d\omega - 2\mu \frac{d^2 R}{dt^2}.$$

Diese Wärmewirkung wird also bestimmt durch das Raumintegral über das Quadrat des Quirls Q und das Quadrat der Divergenz Θ , ferner durch das Oberflächenintegral der totalen Beschleunigungen Φ und endlich durch die totale Beschleunigung, mit welcher sich das Volumen R der in dem gegebenen Augenblick in dem Raume τ enthaltenen Flüssigkeitsmasse ändert.

Bewegen sich z. B. starre Körper in der Flüssigkeit, so wird hierdurch ihr Volumen R nicht geändert und die Reibungswärme ist:

$$W = \mu \int_{\tau} (Q^2 + 2\Theta^2) d\tau + 2\mu \int_{\omega} \Phi \cos(\Phi, v) d\omega.$$

Das Oberflächenintegral ist hier sehr leicht anzugeben, weil die Beschleunigungen Φ hier ausschliesslich die Centripetalbeschleunigungen an der Oberfläche der rotirenden starren Körper sind, falls die Flüssigkeit an der Oberfläche dieser starren Körper haftet.

Sind alle Grenzflächen einer Flüssigkeit starr und haben dieselben nur translativ, wenn auch beschleunigte Bewegungen, so ist die pro Secunde entwickelte Reibungswärme gleich

$$W = \mu \int_{\tau} (Q^2 + 2\Theta^2) d\tau.$$

Hat eine *incompressible* Flüssigkeit eine *Potentialströmung*, so ist die Reibungswärme ausschliesslich durch das Oberflächenintegral der totalen Beschleunigungen bestimmt. Die Bedingung dafür, dass die Reibungswärme einer *incompressiblen* Flüssigkeit durch das Raumintegral über das Quadrat des Quirls bestimmt wird, ist, dass das über ihre sämtlichen Oberflächen erstreckte Integral der totalen Beschleunigungen Null ist.

Brünn, Februar 1902.

(Eingegangen 16. April 1902.)

**3. Ueber Ausstrahlung hochgespannter
Wechselströme von hoher Frequenz aus Spitzen;
von Arthur Möhlmann.**

(Nach seiner Inaugural-Dissertation für die Annalen bearbeitet
vom Verfasser.)

Herr Himstedt hat bei seinen Versuchen über hochgespannte Wechselströme von hoher Frequenz, sogenannten „Teslaströmen“¹⁾, festgestellt, dass ein Elektroskop sich in Luft immer positiv ladet, wenn es in passender Entfernung einem mit einer Spitze versehenen Pole einer Teslapule gegenübersteht. (In anderen Gasen, z. B. in Wasserstoff, Leuchtgas, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, ist die Ladung negativ.) In einer weiteren Arbeit wurde sodann von demselben Verfasser gezeigt²⁾, dass eine Scheibe durch die Ausstrahlung aus der Spitze eines Teslapoles in Luft entweder „positiv, gar nicht, oder negativ geladen wird, je nach der Entfernung zwischen Spitze und Scheibe“. Ein Commutiren des primären Stromes oder ein Vertauschen der Pole ist auf das Vorzeichen der Ladung ohne Einfluss. Nun unterscheiden sich diese Hochfrequenzströme von den Inductionsströmen, wie sie ein gewöhnliches Inductorium liefert, nur durch ihre höhere Spannung und Frequenz, und deshalb entsteht die Frage, deren Lösung in dieser Arbeit versucht werden soll, ob auch beim Arbeiten mit einem Inductorium, vorausgesetzt, dass die Wechselzahl und Spannung genügend hoch gewählt wird, nicht ähnliche Erscheinungen auftreten, wie sie bei den Teslaströmen stattfinden, und, wenn dieses der Fall ist, welchen Einfluss hierbei die Wechselzahl, welchen die Spannung ausübt.

I. Experimenteller Teil.

A. Sinoödaler Wechselstrom.

Um für die positiven und negativen Stromimpulse möglichst gleiche Verhältnisse zu schaffen, wurde das Inductorium

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473. 1894.

2) F. Himstedt, l. c. 68. p. 298. 1899.

nicht mit unterbrochenem Gleichstrom gespeist, sondern mit Wechselstrom. Derselbe wurde erzeugt mittels einer Gleichstrom-Wechselstrommaschine des Ingenieurs Hummel, München, welche einen Strom von rein sinoidalem Verlaufe lieferte. Es ist dieses eine gleiche Maschine, wie sie von Hrn. Ebert bei seinen Arbeiten über „elektrische Gasentladungen“ zuerst benutzt und dort auch genauer beschrieben wurde.¹⁾ Im übrigen war die Versuchsanordnung die folgende:

Wie aus der beifolgenden Schaltungsskizze (Fig. 1) ersichtlich, wurde die Gleichstrom-Wechselstrommaschine von einer

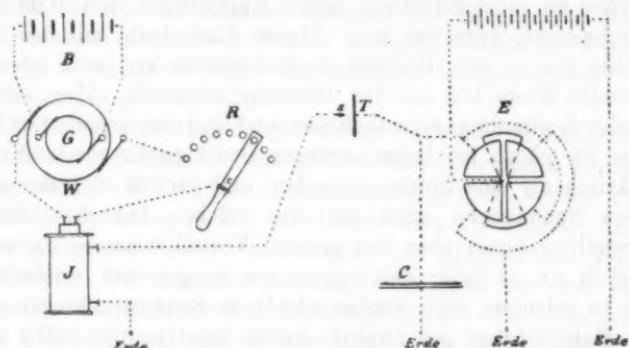


Fig. 1.

Accumulatorenbatterie *B* gespeist. Durch Variiren der Anzahl der Accumulatoren konnte die Touren- und demnach die Stromwechselzahl pro 1 Min. geändert werden. Der Wechselstrom dieser Maschine wurde dem Inductorium *J* zugeführt, jedoch konnte seine Spannung durch einen variablen, eingeschalteten Widerstand *R* ebenfalls nach Belieben geändert werden. Das Inductorium war ein solches von Dr. Levy, Berlin, und hatte 50 cm Schlagweite. Sein einer secundärer Pol war an Erde gelegt, während der andere zur Spitze *S* führte. Dieser stand die Auffangscheibe *T* in variablem Abstand gegenüber und war dieselbe einsteils mit der einen Belegung eines Glimmercondensators *C*, dann aber auch mit dem einen Quadrantenpaare eines empfindlichen Thomson'schen Elektrometers *E*

1) H. Ebert, Wied. Ann. 65. p. 766. 1898.

verbunden. Die andere Belegung des Condensators, sowie das zweite Quadrantenpaar des Elektrometers waren an Erde gelegt. Die Ladung der Elektrometernadel geschah durch eine Batterie von 100 Stück Cu-, $MgSO_4$ -, Zn-Elementen. Dieselbe konnte in fünf Unterabteilungen zu je 20 Elementen geschaltet werden, und liess sich somit die Ladung der Nadel nach Erfordernis variiren. Die benutzte Magnesiumsulfatlösung war eine 0,1 Normallösung und die Spannung jeder einzelnen Zelle betrug 1,08 Volt. Die Spitze 8 bestand aus einem feinen Platindraht (Wollastondraht) von 0,05 mm Durchmesser, welcher an seine Zuleitung, einen Kupferdraht von 0,08 mm Durchmesser, angelötet war. Dieser Platindraht mit der Zuleitung war in ein Glasrohr eingeschmolzen und sein hervorragendes Ende bis auf das Glasrohr abgefeilt. Man erhält hierdurch allerdings eigentlich eine strahlende kreisrunde Fläche; diese ist jedoch bei ihrem geringen Durchmesser von 0,05 mm praktisch als eine Spitze anzusehen und verhält sich bei den hohen Spannungen auch wie eine solche. Die Art dieser Herstellung bietet aber den grossen Vorteil, dass es dadurch möglich ist, zu jeder Zeit Spitzen von der gleichen Beschaffenheit zu erhalten, auch werden schädliche Seitenstrahlungen aus den Mantelflächen des Drahtes durch das Glasrohr völlig von der Scheibe ferngehalten. Um etwaige Beeinflussungen des Elektrometers oder directe Ausstrahlung auf die Scheibe zu verhüten, stand ersteres ca. 4 m, letztere ca. 2 m vom Inductorium und der Primärstromquelle entfernt, auch wurden Blechschirme, welche mit der Erde leitend verbunden waren, als Schutzwände zwischen ihnen aufgestellt. Als „Spannung“ wäre eigentlich das Potential der Spitze und nicht die Secundärspannung des Inductoriums zu setzen. Diese zwei Werte brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein, und sind es auch wohl in den seltensten Fällen. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung z. B. betrug die Zuleitung vom Inductorium bis zur Spitze, wie oben angeführt, mehr als 2 m. Wenn nun auch als Leitung ein Messingrohr von ca. 10 mm Durchmesser genommen wurde, so waren Verluste bei den hohen Spannungen, um welche es sich hier handelt, dennoch nicht zu vermeiden, wie dadurch bewiesen wurde, dass bei Annäherung der Hand schon in grösserem Abstande von der Leitung eine Aus-

strahlung deutlich wahrzunehmen war. Bei weiterer Annäherung der Hand an die Leitung oder auch an den Hartgummimantel des Inductoriums schossen aus den Fingerspitzen sogar intensive Strahlenbüschel von 10 bis 15 cm Länge hervor, ohne ein unangenehmes Gefühl zu verursachen. Sind nun aber die Bedingungen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen, wie in den folgenden, stets die gleichen, so stehen das Potential der Spitze und die secundäre Spannung des Inductoriums in einem constanten Verhältnis. Da es sich nun im Folgenden, zumal bei der Construction der Curven, nicht um die absoluten Werte, sondern nur um die relativen Grössen der Spannungen handelt, so kann, ohne einen Fehler zu begehen, statt des Potentials der strahlenden Spitze die Spannung am secundären Pole des Inductors gesetzt werden.

Diese Secundärspannungen wurden mit einem Elektrometer von Siemens & Halske bestimmt. Dieses Instrument, welches vorher auf die Richtigkeit seiner Angaben geprüft worden war, gestattete Spannungen bis zu 15000 Volt zu messen. Die höher gelegenen Werte wurden dann auf graphischem Wege festgestellt. Die Stromwechselzahlen betrugen bei der verwendeten Gleichstrom-Wechselstrommaschine das Vierfache ihrer Tourenzahlen, und letztere konnte man direct mit dem Tourenschlüssel bestimmen. Da das Inductorium, wie Versuche ergaben, völlig symmetrisch gebaut war, ferner der Primärstrom einer reinen Sinuscurve entsprach, so wurden also der Spitze in rascher Aufeinanderfolge abwechselnd gleich grosse positive und negative Stromimpulse zugeführt, denn die Unterschiede, welche ein Inductorium, das mit intermittirendem Gleichstrom gespeist wird, bezüglich der Stärke des Schliessungs- und Oeffnungsstromes zeigt, treten in diesem Falle nicht auf. Man sollte nun im allgemeinen annehmen, dass unter diesen Umständen die alternirenden positiven und negativen Ausstrahlungen der Spitze auf die Scheibe einander gegenseitig aufheben würden, und das Elektrometer keinen Ausschlag anzeigen könnte. Dieses ist jedoch, wie ein Versuch zeigt, nicht der Fall. Bei entsprechend grosser Nähe der Spitze zur Scheibe zeigt vielmehr das Elektrometer eine positive, bei grösserer Entfernung unter sonst gleichen Umständen eine negative Strahlung an. Dazwischen liegt ein Punkt, an dem

das Elektrometer gar keine Ladung anzeigt, nämlich der Umkehrpunkt im Vorzeichen der Strahlung. Eine Erklärung dieser Erscheinung soll später versucht werden. Ein Vertauschen der Secundärpole oder ein Commutiren des Primärstromes ist hier gerade, wie bei Teslaströmen, ohne Einfluss.¹⁾

„Es treten also hier tatsächlich genau die gleichen Erscheinungen auf, wie sie Herr Himstedt bei einem Teslapole beobachtete.“

Nach diesen Resultaten lag es nahe zu versuchen, ob es nicht auch möglich sei, mit einfacheren Hülfsmitteln, z. B. mit einem Elektroskop, eine Umkehr im Vorzeichen der Ausstrahlung festzustellen. In der That führten entsprechende Versuche zu denselben Ergebnissen.

Verbindet man nämlich die Scheibe mit einem Elektroskop und nähert dieselbe aus grösserer Entfernung der Spitze, so divergiren die Goldblättchen des Elektroskopes. Bei weiterer Annäherung der Scheibe an die Spitze nimmt die Divergenz der Goldblättchen zunächst zu, erreicht ein Maximum, um bei noch grösserer Annäherung der Scheibe wieder abzunehmen, sich einem Minimum zu nähern und dann wieder zu wachsen. Dass bei der ersten Annäherung der Scheibe zur Spitze eine Divergenz der Goldblättchen überhaupt stattfindet, deutet zunächst schon darauf hin, dass die alternirenden positiven und negativen Ladungen der Spitze sich in ihren Wirkungen auf die Scheibe nicht aufheben, dass vielmehr eine Ladung der Scheibe vorhanden bleibt. Eine genauere Untersuchung dieser Ladung am Elektroskop mit einer geriebenen Siegellackstange ergab dann, dass bei einer etwas grösseren Entfernung der Scheibe von der Spitze, wie sie dem Minimum des Ausschlages entsprach, die Strahlung der Spitze negativ, bei einer geringeren Entfernung aber positiv war. Hierzwischen und zwar beim Punkte des Minimums der Divergenz der Goldblättchen liegt der Umkehrpunkt im Vorzeichen der Strahlung.

Diese Umkehrpunkte liessen sich nun mit Hülfe des empfindlichen Elektrometers mit grosser Genauigkeit durch directe Ablesung leicht bestimmen. Dieselben wurden bei constanten Stromwechselzahlen beobachtet, und die gefundenen Werte

1) A. Möhlmann, Inaug.-Diss. p. 11 u. 12. 1901.

darauf derart in ein Coordinatensystem eingetragen, dass die secundären Spannungen auf der Ordinate, die Umkehrpunkte auf der Abscisse lagen. In der folgenden Tabelle sind die Ablesungen einer Versuchsreihe gegeben. Die Anzahl der Stromwechsel pro 1 Min. sei mit n bezeichnet, die Secundärspannung in Volt mit v , und der Abstand der Scheibe von der Spalte in Millimetern im Umkehrpunkt mit u .

Es wurde gefunden:

n	$v \cdot 10^{-3}$	u	n	$v \cdot 10^{-3}$	u
21 480	16,20	38,0	21 480	21,75	90,0
21 480	17,61	45,5	21 480	21,85	91,5
21 480	18,63	53,5	21 480	22,46	101,0
21 480	20,63	75,0	21 480	28,10	111,5
21,480	20,90	78,0			

Aus den Werten dieser Tabelle wurde nun die Curve Fig. 2, wie oben angegeben, construirt (Abscisse = u ; Ordinate = v).

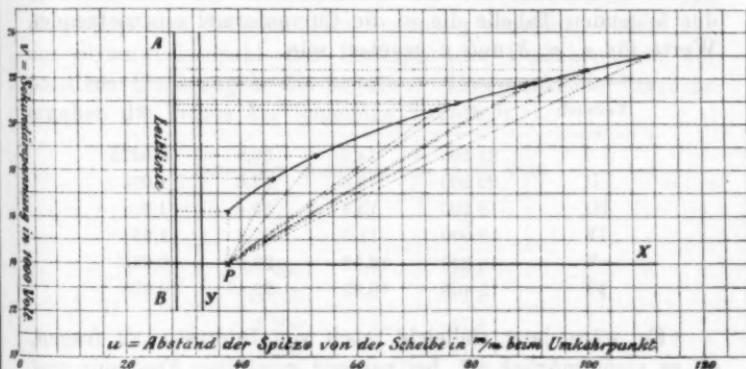


Fig. 2.

Durch eine weitere Untersuchung der Curve wurde festgestellt, dass dieselbe vom 2. Grade, und zwar eine Parabel ist, deren Coordinatensystem in Bezug auf das ursprüngliche, zu ihrer Construction benutzte parallel verschoben ist, wie es die Y - und X -Linien angeben. Eine Erklärung für diese Parallelverschiebung kann erst später gegeben werden, da die in Betracht kommenden Umstände, wie der Einfluss der Secundär-

spannung und Stromwechselzahl, sowie die Form der Spitze noch vorher untersucht werden müssen.

Die Formel der Parabel in Bezug auf das ursprüngliche Coordinatensystem lautet:

$$(y - a)^2 = 2p(x - b).$$

p ist der Parameter der Parabel in Bezug auf das neue System, a und b entsprechen der Parallelverschiebung. In dem vorliegenden Beispiel ist nun einzusetzen: $a = 14,0$; $b = 33,4$; $p = 0,53125$. Uebrigens ist aus der beigegebenen Zeichnung ohne weiteres ersichtlich, dass es sich hier um eine Parabel handelt. Wählt man die Linie AB zur Leitlinie und den Punkt P zum Brennpunkt, so ist die bekannte Bedingung für eine Parabel erfüllt, dass der Abstand eines jeden Punktes der Curve von der Leitlinie gleich seinem Abstand vom Brennpunkt ist. Die Abstände der beobachteten Curvenpunkte sind in der Zeichnung angegeben. Eine grössere Anzahl weiterer Versuche bestätigte überdies, dass die auf die oben angegebene Weise erhaltenen Curven stets Parabeln sind¹⁾ und mögen in der folgenden Tabelle die in die Curvenformel einzusetzenden Werte für n , a , b und p gegeben sein.

Versuch	n	a	b	p
I	21 200	14,2	36,8	0,8875
II	20 200	13,6	32,6	1,075
III	19 200	13,3	35,4	1,0
IV	18 000	11,5	27,3	1,25
V	16 800	12,55	29,0	0,925
VI	15 400	10,95	22,45	0,975

Es wäre jetzt vielleicht noch von Interesse zu fragen, ob es nicht möglich ist, bei passend gewählter Frequenz und genügend hohen Spannungen in jeder Entfernung der Scheibe von der Spitze in Luft nur positive Ausstrahlung zu erhalten, bei welchen also der Umkehrpunkt im Unendlichen liegen würde. Giebt es nun für eine bestimmte Stromwechselzahl n eine solche Spannung, dass diese Forderung erfüllt ist, so muss sich die Curve asymptotisch einer zur Abscisse parallelen

1) A. Möhlmann, l. c. p. 17 u. 18.

Geraden nähern. Diese Gerade schneidet die Ordinate in einem bestimmten Punkte. Das heisst aber nichts anderes, als dass bei einem Umkehrpunkt in der Entfernung Unendlich diejenige Secundärspannung, welche durch den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate gegeben ist, genügen würde, um eine positive Ausstrahlung bei der gegebenen Stromwechselzahl stets zu erhalten. Diese Secundärspannung würde also für die betreffende Stromwechselzahl die Minimalspannung darstellen, welche erforderlich ist, um in jedem Abstand der Scheibe von der Spitz von Null bis Unendlich nur positive Ausstrahlung zu erzielen. Auf dieselbe Weise könnten dann auch für andere Stromwechselzahlen die dazu gehörigen Minimalspannungen bestimmt werden. Da die Curven aber Parabeln sind, schneiden die Asymptoten die Ordinatenaxe erst im Unendlichen. Hieraus geht hervor, dass bei jeder praktisch erreichbaren Spannung stets eine Umkehr der positiven Ausstrahlung zur negativen vorhanden ist.

Es kommt jetzt noch in Betracht, welchen Einfluss auf die Polarität der Ausstrahlung die Stromwechselzahl hat. Man lässt also die secundäre Spannung constant, ändert nur die Stromwechselzahl und bestimmt die Umkehrpunkte der positiven Strahlung in die negative. Entsprechende Versuche ergaben die Werte der folgenden Tabelle.¹⁾

Secundäre Spannung $v = 16680$ Volt.

n	u
15 400	39,5
16 800	38,2
18 000	37,8
19 200	41,1
20 200	37,0
21 200	40,5
Im Mittel 39,0	

Wie oben bedeutet hier wieder n die Stromwechselzahl pro 1 Min., u den Abstand des Umkehrpunktes in Millimetern.

1) A. Möhlmann, l. c. p. 20 u. 21.

Wenn man von kleinen Abweichungen, welche auf Beobachtungsfehlern beruhen können, absieht, wird man bemerken, dass bei konstanter, secundärer Spannung der Umkehrpunkt auch ein konstanter ist (in diesem Beispiel im Mittel ungefähr = 39 mm); wenn auch die Stromwechselzahl variiert. Hieraus folgt aber, dass sämtliche analoge Curven (vgl. Tabelle p. 774), welche für verschiedene Stromwechselzahlen auf der Ordinate die Secundärspannungen, auf der Abscisse die Lage des Umkehrpunktes tragen, und von welchen Curven (Parabeln) eine in Fig. 2 als Beispiel gegeben ist, miteinander identisch sind. Dass dieses der Fall ist, ergiebt sich auch daraus, dass der Parameter p für alle Curvenformeln der gleiche ist, wie die Tabelle auf p. 774 annähernd zeigt. Es gibt also nur eine einzige derartige Curve, jedoch ist dieselbe nur für die gerade vorliegenden Versuchsbedingungen gültig.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich mithin der Schluss ziehen:

1. Die Umkehrpunkte sind unabhängig von der Stromwechselzahl und ihre Lage hängt nur von der secundären Spannung bez. von dem Potential der Spitze ab.
2. Je höher die secundäre Spannung bez. das Potential der Spitze ist, desto weiter ist der Umkehrpunkt von der Spitze entfernt.

Aus dieser letzten Bemerkung unter 2. folgt aber umgekehrt wieder, dass: „je kleiner die secundäre Spannung bez. das Potential der Spitze ist, desto geringer die Entfernung des Umkehrpunktes von der Spitze wird“.

In dieser Beziehung ist also ein prinzipieller Unterschied zwischen Teslaströmen und sinoidalen Wechselströmen eines Inductoriums nicht vorhanden, einerlei, ob die letzteren Wechselströme hochgespannte sind oder nicht. Eine andere Frage ist es aber, ob für niedrig gespannte Wechselströme sich diese Verhältnisse durch das Experiment werden nachweisen lassen. Die richtige Einstellung der Scheibe wird immer schwierig sein, da für die Punkte, auf welche es ankommt, nämlich erstens derjenige, bei welchem ein Ueberspringen von Funken stattfindet, zweitens der Umkehrpunkt, und bei noch weiterem Abstande drittens derjenige Punkt, bei welchem überhaupt keine Strahlung mehr zu beobachten ist,

unter diesen Umständen sehr nahe bei einander liegen. Immerhin ist es aber gelungen, auch bei sehr niedriger, nicht besonders gemessener Secundärspannung und einem Abstand der Spitze von der Scheibe von weniger als 0,5 mm noch schwache negative Ausstrahlung und bei weiterer Annäherung, noch ehe ein Ueberspringen von Funken stattfand, positive Strahlung sicher festzustellen.

B. Intermittirender Gleichstrom.

Für die jetzt folgenden Versuche wurde intermittirender Gleichstrom als primärer Strom für das Inductorium angewendet. Statt des bisher benutzten grossen Inductoriums wurde ein kleines, ebenfalls von Dr. Levy, Berlin gebautes von 18 cm Schlagweite verwendet. Als Interruptor diente ein Turbinenunterbrecher mit Petroleumfüllung derselben Firma, dessen Anzahl Zähne, sowie Tourenzahlen variabel waren, um die Stromwechselzahl verändern zu können. Die Zähne wurden so bemessen, dass die Dauer eines Stromschlusses stets gleich derjenigen einer Stromöffnung war. Bei dieser Erzeugungsart des secundären Stromes ist nun der stärkere Oeffnungsstrom wohl vom schwächeren Schliessungsimpuls zu unterscheiden. Die Stromrichtung wurde zunächst derart gewählt, dass an der strahlenden Spitze der Oeffnungsstrom positiv war, der Schliessungsstrom also negativ. Trotzdem also die Intensität des positiven Stromimpulses überwog, war der Ausschlag des Elektrometers bei entsprechender Entfernung der Scheibe von der Spitze negativ, bei geringerem Abstand erst wurde er positiv. Hierzwischen ist ein Umkehrpunkt gut zu beobachten. In der folgenden Tabelle finden sich diese Umkehrpunkte für eine Stromwechselzahl von 7000 pro 1 Min. und für variable Spannungen zusammengestellt. Es sei jedoch bemerkt, dass statt der secundären Spannungen hier die Anzahl der Accumulatoren, welche den primären Gleichstrom lieferten, gesetzt ist. Da für constante Stromwechselzahlen die secundäre Spannung nur eine Function der primären ist, und diese von der Anzahl der Accumulatoren abhängt, so ist diese Vereinfachung gestattet. Da sich ferner nun nicht immer mit genau derselben Stromwechselzahl (in dem unten gegebenen Beispiel ist $n = 7000$ pro 1 Min.) beobachten liess, so sind die Umkehr-

punkte aus den beobachteten für die erforderliche Stromwechselzahl auf graphischem Wege bestimmt worden. Es bedeutet wieder analog, wie bisher: n die Stromwechselzahl pro 1 Min., v die Anzahl der Accumulatoren, u den Abstand der Scheibe von der Spitze in Millimetern beim Umkehrpunkt. Es fand sich:

$$n = 7000.$$

v	u
1	16,0
2	28,0
3	50,0
4	82,5
5	124,0

Trägt man nun, wie bisher, die gefundenen Werte in ein Coordinatenystem ein, v als Ordinate, u als Abscisse, so erhält man die Curve Fig. 3. Diese Curve erweist sich gleich-

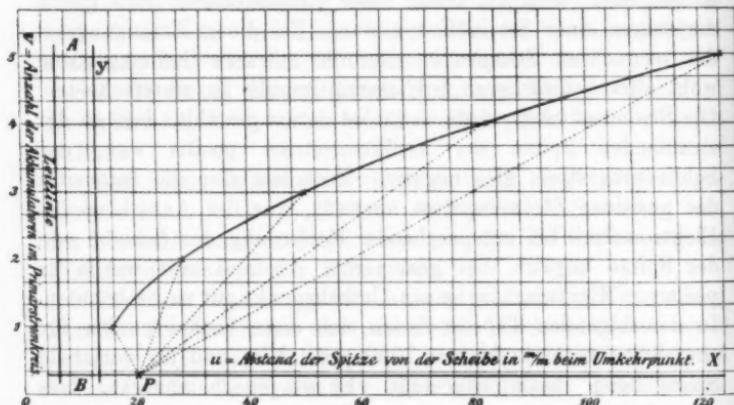


Fig. 3.

falls als eine Parabel mit parallel verschobenem Coordinaten- system. Hier lauten die Werte der Formel:

$$(y - a)^2 = 2p(x - b)$$

in Bezug auf das ursprüngliche Coordinaten- system

$$a = 0,28; b = 13,2; p = 0,1.$$

Auch mit diesem intermittirenden Gleichstrom wurden noch mehrere Versuche, bei welchen die Anzahl der Stromunterbrechungen variierte, angestellt.¹⁾ Die Curven, welche aus den gewonnenen Resultaten erhalten wurden, waren auch hier stets Parabeln.

Es erübrigt noch zu untersuchen, ob nicht auch bei negativem Oeffnungsfunkens ein positiver Ausschlag des Elektrometers, welcher natürlich vom positiven Schliessungsstrom herrühren müsste, zu erreichen sei. Mit dem bisher verwendeten Turbinenunterbrecher liess sich bei negativem Oeffnungsstromstoss kein positiver Ausschlag des Elektrometers erzielen²⁾, wohl gelang dieses aber mit einem Stimmgabelunterbrecher. Ueber das Verhältnis der Dauer des Stromschlusses zur Stromöffnung lässt sich hier natürlich nichts Bestimmtes aussagen, doch war die Zeit der Strahlung bei den unten folgenden Beobachtungen stets die gleiche, ebenso die Anzahl der zur Erzeugung des Primärstromes benutzten Accumulatoren.

Abstand der Scheibe von der Spitze in mm	Ausschlag in Scalen- teilen		Abstand der Scheibe von der Spitze in mm	Ausschlag in Scalen- teilen	
	bei negativem Oeffnungs- strom	bei positivem Oeffnungs- strom		bei negativem Oeffnungs- strom	bei positivem Oeffnungs- strom
100	— 1,2	nichts	20	— 17,0	+ 67,5
70	— 3,1	— 0,2	19	— 8,0	Funken
45	— 13,0	— 3,0	18	+ 7,0	"
40	— 19,0	— 3,5	17	+ 17,5	"
35	— 26,0	— 3,0	16	+ 54,0	"
25	— 31,5	+ 7,0	15	+ 98,0	"

Diese Versuchsreihe ist deshalb besonders interessant, weil sie zeigt, dass auch, wenn der Primärstrom intermittirender Gleichstrom ist, die Unterschiede zwischen Oeffnungs- und Schliessungsstromimpuls also voll zur Geltung kommen, es erreicht werden kann, dass innerhalb eines gewissen Ab-

1) A. Möhlmann, l. c. p. 24—27.

2) A. Möhlmann, l. c. p. 28.

standes der Scheibe von der Spitze die Ausstrahlung stets positiv ist, selbst wenn die Pole des Inductors vertauscht werden. Nur positive Ausstrahlung für jeden Abstand ist aber hier auch nicht zu erreichen, ebensowenig wie dieses der Fall ist, wenn der Primärstrom rein sinoidal Wechselstrom ist, denn, wie oben gezeigt, ist auch hier stets eine Umkehr zur negativen Seite vorhanden.

II. Erklärung der Erscheinungen.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen mögen jetzt die folgenden Beobachtungen dienen.

Bei den zuerst beschriebenen Versuchen mit der Gleichstrom-Wechselstrommaschine bestanden, wie schon betont, völlig symmetrische Verhältnisse. Wie gleichfalls erwähnt, müssten sich daher die Impulse der negativen und der positiven Stromstöße eigentlich aufheben, und das Elektrometer dürfte keinen Ausschlag anzeigen. Dieses ist aber, wie gezeigt, nicht der Fall. Der Ausschlag des Elektrometers ist bei grösserer Nähe der Scheibe zur Spitze anfänglich positiv, bei entsprechend grösserer Entfernung wird er aber negativ.

Die Gründe hierfür können nun mannigfacher Art sein.

Zuerst kann auch hier ein Minimumpotential, wie bei statischer Elektricität, eine Rolle spielen, indem dasselbe für die positive und negative Elektricität verschieden ist. Ferner wird das Streuungsverhältnis beider Elektricitäten in Betracht kommen und weiter die Geschwindigkeit, mit der die positiv bez. negativ geladenen Ionen von der Spitze aus in den Raum hinauswandern. Eine nicht unbedeutende Rolle spielt auch, wie unten gezeigt werden soll, die Form der Spitze selbst.

Ueber das Minimumpotential konnten keine genauen Versuche angestellt werden, da die Strahlungen beider Elektricitäten sich nicht getrennt auffangen liessen. Weil sich nun aber die Ausstrahlung beider im Dunkeln sehr in ihrer Form unterscheiden — die positive giebt ein deutliches, verästeltes Strahlenbüschel, die negative ist durch das bekannte Glimmlicht ausgezeichnet —, so lässt sich ihr jeweiliges Vorhandensein, wenn auch gerade nicht das Ueberwiegen der einen oder anderen Elektricität, stets mit Sicherheit feststellen. Es zeigte sich nun, dass, wenn eine Scheibe einer strahlenden Spitze

aus grosser Entfernung allmählich genähert wurde, zuerst das negative Glimmlicht auftrat. Der Ausschlag des Elektrometers war, wenn auch nur sehr gering, ebenfalls ein negativer. Bei weiterer Annäherung wuchs der negative Ausschlag, bis sich zuerst nur hin und wieder, gleichzeitig mit dem negativen Glimmlicht, vereinzelte positive Strahlen an der Spitze zeigten. Der negative Ausschlag des Elektrometers nahm dann anfänglich zwar noch zu, wenn auch in einem etwas langsameren Verhältnis als vorher, bei weiterer Annäherung der Scheibe zur Spitze, wobei sich die positiven Strahlen mehrten, wurde jedoch der negative Ausschlag nach Erreichung eines Maximums geringer, und sank schliesslich bis auf Null herab. Es war jetzt diejenige Entfernung der Scheibe von der Spitze erreicht, welche in den obigen Ausführungen als Umkehrpunkt bezeichnet wurde. Von jetzt ab wurde der Ausschlag des Elektrometers ein rasch wachsend positiver. Inzwischen hatten sich neben dem noch stets vorhandenen Glimmlicht die bisher nur vereinzelt auftretenden positiven Strahlen zum vollkommenen Büschel ausgebildet, das bei weiterer Annäherung immer intensiver wurde, bis schliesslich ein Punkt erreicht wurde, an dem ein Ueberspringen von Funken stattfand. Aus diesen Beobachtungen scheint also mit grosser Sicherheit hervorzugehen, dass die negative Elektricität bei gleichem Potential eine grössere Luftstrecke durch Strahlung zu überbrücken vermag als die positive, oder man wird auch sagen können, dass sie ein geringeres Minimumpotential besitzt, als die positive. Es stimmt dieses vollkommen mit den Beobachtungen überein, welche Hr. Sieveking und Hr. Tamm in Bezug auf statische Elektricität im hiesigen Institut gemacht haben.¹⁾ ²⁾

Diese Thatsache des verschieden grossen Minimumpotentials der zwei Elektricitäten lässt es begreiflich erscheinen, warum bei grossem Abstand der Spitze von der Scheibe die Ausstrahlung negativ ist. Dagegen genügt sie nicht, die Umkehr im Vorzeichen der ausgestrahlten Elektricität zu erklären, vielmehr sollte man erwarten, dass in jedem Abstand der

1) H. Sieveking, Inaug.-Diss. p. 20 u. 39. 1899; F. Tamm, Inaug.-Diss. p. 10. 1901.

2) Einen weiteren Beweis vgl. A. Möhlmann, l. c. p. 33 u. 34.

Scheibe von der Spitze erstere mehr negative als positive Elektricität erhielte. Dieses ist aber, wie die Versuche lehren, nicht der Fall. Ein Grund ist bei den Arbeiten mit Wechselstrom in der Versuchsanordnung, in welcher völlige Symmetrie herrscht, nicht zu finden, es bleibt nur übrig, denselben in den Verhältnissen der zu überbrückenden Luft sowie möglichenfalls in der strahlenden Spitze zu suchen. Nun hat Hr. Himstedt schon früher nachgewiesen¹⁾, dass Luft, vorausgesetzt, dass das Minimumpotential überschritten ist, die positive Ausstrahlung aus einem Teslapole im Gegensatz zur negativen begünstigt, und würde diese Thatsache die beobachtete positive Strahlung bei grosser Annäherung erklären können.

Ferner ist das Streuungsverhältnis beider Elektricitäten in Luft in Betracht zu ziehen. Es ist schon früher gezeigt, dass der Streuungskegel der positiven Elektricität kleiner ist, als derjenige der negativen. Bei grösserer Annäherung der Scheibe zur Spitze könnte nun leicht der Fall eintreten, dass wohl die ganze positive Ausstrahlung der Spitze die Scheibe trifft, während von der negativen Ausstrahlung nur ein Teil auf dieselbe gelangt, da der andere Teil infolge des grösseren Öffnungswinkels des Streuungskegels an der Scheibe vorbei in den Raum wandert. Daher muss bei grösserer Nähe der Scheibe zur Spitze die Menge der positiven Elektricität überwiegen.

Nicht ohne Einfluss dürfte auch die verschiedene Geschwindigkeit sein, mit welcher die positiven und negativen Ionen von der Spitze aus fortgeschleudert werden. Diese Geschwindigkeit ist in Luft für die negativen Ionen eine grössere, als für die positiven.²⁾ Daher wäre der Fall leicht denkbar, dass bei grösseren Abständen der Scheibe von der Spitze eine Neutralisation der positiven Elektricität mit der umgebenden Luft eintritt, während die mit weit grösserer Geschwindigkeit fortgeschleuderten negativen Ionen, noch ehe eine völlige Neutralisation stattfinden kann, zur Scheibe gelangen. Aus diesem Grunde muss also bei grösserer Entfernung der Scheibe von der Spitze negative Elektricität überwiegen.

1) F. Himstedt, *Wied. Ann.* **52**. p. 473. 1894; **68**. p. 301. 1899.

2) A. P. Chattock, W. E. Walker u. E. H. Dixon, *Phil. Mag.* (1) **1**. p. 82. 1901.

Ein anderer Umstand, welcher von grösstem Einfluss auf die Polarität der Ausstrahlung ist, ist die Form der Spitze selbst. Um diesen letzteren Einfluss genauer zu studiren, wurden die folgenden Versuche angestellt. Als strahlende Spitze wurden Drähte von Platin, Messing und Kupfer von einem Durchmesser von 0,1—4,0 mm benutzt. Die Enden der Drähte wurden möglichst halbkugelförmig gefeilt, geschliffen und sorgfältig polirt. Die Strahlung war stets, wie sowohl der Ausschlag des Elektrometers, als auch das Glimmlicht zeigte, eine negative. Eine positive Ausstrahlung konnte nicht beobachtet werden, da bei grösserer Annäherung der Scheibe an die Spitze sofort ein Ueberspringen von Funken stattfand. Hierauf wurde ein Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser, welcher abgebogen war und deshalb eine rauhe Oberfläche zeigte, als strahlende Spitze benutzt. Die Endfläche des Drahtes wurde nicht gefeilt und polirt, sondern blieb rauh. Bei der Strahlung zeigte sich in geeignetem Abstand der Scheibe von der Spitze ein sehr starkes positives Büschel. Das Elektrometer bestätigte dann ebenfalls den positiven Charakter der Strahlung. Der einzige Unterschied dieses Drahtes mit dem vorher benutzten war nur die Form der Spitze. Die Dicke des Drahtes kann hier keine entscheidende Rolle spielen, da bei den ersten Versuchen, bei welchen nur negative Ausstrahlung erhalten wurde, Drähte von kleinerem und auch von grösserem Durchmesser als 0,8 mm benutzt wurden; ja selbst der gleiche Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser, aber mit polirtem Ende, wurde als Spitze verwendet. Es wurden nun die zuerst benutzten, verschiedenen Drähte, welche bei glattgefeilter, polirter Kuppe negative Ausstrahlung zeigten, mit einer Feile aufgerauht. Die Strahlung bestand darnach aus einem mehr oder minder starken, positiven Büschel. Hieraus ergiebt sich, dass die rauhe Oberfläche die positive Strahlung, entgegengesetzt zur glatten Oberfläche, begünstigt und zwar bei allen verwendeten Metallen. Eine solche rauhe Oberfläche stellt aber nur eine Menge feiner Spitzen dar, und demnach sind diese es, welche für die positive Ausstrahlung günstig sind. Man sieht also, dass die Form der Spitze von grösstem Einfluss auf das Vorzeichen der Strahlung ist.

Ein weiterer Versuch, welcher gleichzeitig erklärt, warum

es erforderlich ist, die ausstrahlenden Drähte in ein Glasrohr einzuschmelzen und bis auf das Glas abzufeilen, war der folgende. Es wurden zwei Untersuchungen mit dem dünnsten Platindraht (Wollastondraht) angestellt. Beidemal waren die Drähte zum Schutz gegen äussere Beschädigungen in eine zu einer Spitz ausgezogene Glasröhre gelegt. Das erste Mal war jedoch die Spitze der Glasröhre offen und der Platindraht stand ca. 2 mm aus der Röhre hervor. Das zweite Mal aber war die Röhre, wie oben beschrieben, abgeschmolzen und abgefeilt. Den Primärstrom lieferte die Hummel'sche Gleichstrom-Wechselstrommaschine. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren die folgenden, unter sonst gleichen Bedingungen.

Abstand der Scheibe von der Spitze in mm
beim Umkehrpunkt

offene Glasröhre	geschlossene Glasröhre
18,0 mm	29,5 mm

Hiernach scheint die geschlossene Glasröhre für die positive Ausstrahlung günstiger zu sein.

Für diese Erscheinung kann man sich die folgende Erklärung machen. Der strahlende Teil des Drahtes ist eben nicht nur die äusserste Spitze allein, sondern seine ganze Oberfläche (mit dem in Betracht kommenden Teile des Kupferdrahtes, an welchen bei diesen Versuchen der Wollaston-Platindraht angelötet war). Abgesehen von der Spitze sind nun die übrigen Oberflächenteile als glatte, abgerundete anzusehen. Diese strahlen aber, wie oben gezeigt, vorzugsweise negative Elektricität aus. Wird aber den negativ geladenen Ionen, welche ihre Ladung an den Mantelflächen des Drahtes erhalten haben, nun der freie Weg zur Scheibe durch Zusammelzen des Glasrohres abgeschnitten, so muss der Einfluss der hauptsächlich positiv ausstrahlenden Spitze, von welcher die positiv geladenen Ionen ungehindert zur Scheibe gelangen können, natürlich bedeutend zunehmen, und demzufolge wird der Umkehrpunkt von der positiven zur negativen Strahlung in einen weiteren Abstand gerückt.

Am Anfang dieser Abhandlung ist bemerkt, dass die Erklärung der Parallelverschiebung des Coordinatensystems der Curven (Parabeln), von denen Figg. 2 und 3 je ein Beispiel giebt,

für später vorbehalten bleiben müsse, bis die hierzu notwendigen Unterlagen, nämlich der Einfluss, welchen die Stromwechselzahl, die Secundärspannung sowie die Form der Spitze auf die Polarität der Ausstrahlung ausüben, besprochen sei. Es möge deshalb jetzt, nachdem diese Verhältnisse klargelegt sind, jene Erklärung hier nachgeholt werden.

Diese Parallelverschiebung des Coordinatensystems ist nicht nur bei den gerade angeführten Beispielen, sondern bei allen ähnlichen Curven der Fall. Es wäre ja eigentlich zu erwarten, dass der Scheitel der Parabel mit dem Anfangspunkt des ursprünglichen Coordinatensystems zusammenfallen müsste, weil anzunehmen ist, dass erst dann, wenn die secundäre Spannung Null ist, der Umkehrpunkt ebenfalls im Abstand Null der Scheibe von der Spitze liegt. Dass die Parabel von ihrem Scheitelpunkte ab im Sinne des unteren Zweiges fortschreiten würde, ist widersinnig, weil dann mit abnehmender secundärer Spannung der Abstand des Umkehrpunktes wieder grösser werden und, wie aus der Zeichnung hervorgeht, sogar bei der secundären Spannung Null einen endlichen, positiven Wert annehmen müsste. Es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als die Curve wirklich erst beim Scheitelpunkte der Parabel anfangen zu lassen. Wenn dieses aber der Fall ist, so fragt es sich, was eintreten würde — natürlich immer bei konstanter Stromwechselzahl —, wenn die secundäre Spannung noch weiter herabgehen und sich schliesslich Null nähern würde. Gestattet das Potential für den negativen und für den positiven Stromimpuls überhaupt noch eine alternirende Ausstrahlung aus der Spitze, so geht aus der Curve hervor, dass dennoch kein Umkehrpunkt zu beobachten sein wird. Die negative Ausstrahlung überwiegt also von diesem Punkte ab stets die positive. Es hat dieses wahrscheinlich darin seinen Grund, dass für diese niedrigen Spannungen, um welche es sich hier handelt, die sonst der positiven Ausstrahlung günstige Spitze nicht mehr genügend als eine solche zu wirken vermag, sondern sich schon mehr wie eine Fläche, die es ja tatsächlich auch ist, verhält. Abgesehen von dem Teil, der innerhalb der Windungen des Inductoriums seinen Ausgleich findet, sind an den Versuchsapparaten, Zuleitungen etc. genügend feinere Spitzen vorhanden, durch welche die positive Elektricität,

welche, wie gezeigt, gerade die Spitzen bevorzugt, ausstrahlen kann. Der geringere Teil wird nur auf die Scheibe ausstrahlen, sodass die negative Ausstrahlung überwiegen muss, und daher eine Umkehr ins Positive nicht mehr erfolgt. Bei steigender Spannung aber wächst auch die auf die Scheibe ausgestrahlte Menge positiver Elektricität und von einem bestimmten Punkte, dem Umkehrpunkte im Scheitelpunkte der Parabel, ab überwiegt sie die negative Strahlung. Auf diese Weise würde sich also eine Verschiebung des Anfangspunktes in der Richtung der Abscissenaxe erklären. Bedenkt man aber, dass das Ueberwiegen der positiven Elektricität und damit das Einsetzen des Umkehrpunktes bei constanten Stromwechselzahlen in engem Zusammenhange mit der secundären Spannung steht, wie oben dargelegt, so erklärt sich auch die Verschiebung des Anfangspunktes der Curve in der Richtung der Ordinate und somit die Parallelverschiebung überhaupt.

Die Untersuchungen haben demnach ergeben:

1. Zwischen den Ausstrahlungen einer mit einem Teslapole verbundenen Spitze und einer solchen, welche mit dem Secundärpol eines Inductoriums, das mit sinoidalem Wechselstrom oder intermittirendem Gleichstrome gespeist wird, besteht prinzipiell kein Unterschied. Bei entsprechend grosser Nähe der Scheibe zur strahlenden Spalte wird erstere in Luft immer positiv geladen, bei weiterer Entfernung negativ. Dazwischen liegt der Umkehrpunkt im Vorzeichen der Ladung, bei welchem die Scheibe überhaupt nicht geladen wird.

2. Die Lage des Umkehrpunktes ist nur abhängig von dem Potential der Spalte und nicht von der Anzahl der Stromwechsel in der Zeiteinheit. Je höher das Spitzpotential ist, desto weiter liegt der Umkehrpunkt von der Scheibe entfernt.

Der Grund, weshalb bei Inductionsströmen früher niemals Umkehrpunkte im Vorzeichen der Strahlung beobachtet worden sind, mag einerseits darin liegen, dass man dieselben nicht gesucht oder auch nicht in den Entfernung der Scheibe von der Spalte, in welchen sie unter den jeweils vorhandenen Versuchsbedingungen lagen, vermutet hat.

Freiburg i/B., April 1901.

(Eingegangen 16. April 1902.)

4. Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten; von C. Christiansen.

(Von dem Verfasser übersetzt aus „Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger“ Nr. 6. 1901.)

§ 1. Einleitung.

Bei einer Untersuchung über den Einfluss der Polarisation auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Berührung mit Elektrolyten bemerkte ich, dass der elektrische Strom unter gewissen Umständen sich als unabhängig von der elektromotorischen Kraft erwies. Es schien mir wohl wert zu sein, diese auffallende Abweichung von dem Ohm'schen Gesetz genauer zu untersuchen, und dadurch erstand die vorliegende Arbeit. Um das Verständnis zu erleichtern, werde ich schon jetzt die Hauptresultate der Untersuchung mitteilen.

Man löse 1 g Mercuronitrat $HgNO_3$ in 1000 ccm $1/1$ -normaler Salpetersäure. Als Elektroden verwenden wir zwei Quecksilberoberflächen. Ohne Mercuronitrat würden dann nach Le Blanc¹⁾ elektromotorische Kräfte unter 1,69 Volt keinen Strom geben. Ist folglich (Fig. 1) OV die elektromotorische Kraft, i die Stromstärke, würde diese durch OPA dargestellt sein, wo PA eine annähernd gerade Linie ist, $OP = 1,69$ Volt. Ist nun aber Mercuronitrat in der Lösung, dann kann es depolarisirend wirken und die Polarisation kann fast völlig verschwinden; die Stromstärke wird dann durch die Gerade OC dargestellt. Wird im ersten Falle Wasserstoff an der Kathode ausgeschieden, so wird im letzten Falle Quecksilber ausgeschieden. Wir haben hier einen Fall von den von Freudenberg²⁾ untersuchten Scheidungen der Metalle durch Elektrolyse mittels verschiedenen elektromotorischen Kräften.

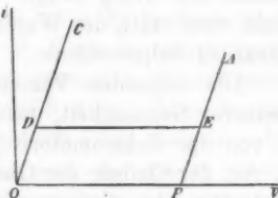


Fig. 1.

1) M. Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 315. 1891.

2) Freudenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 95. 1898.

Hierin ist nun nichts Auffallendes. Was mich aber verwunderte, war, dass ich bisweilen bei elektromotorischen Kräften zwischen 0 und 1,7 Volt einen fast constanten Strom erhielt, welcher in Fig. 1 durch DE angedeutet ist. Ich werde ihn den unipolaren Strom nennen und bezeichne ihn mit u .

Der unipolare Strom entsteht in folgender Weise. Wir nehmen eine schwache elektromotorische Kraft, z. B. die eines Daniell'schen Elementes und erhalten damit die Stromstärke D (Fig. 1). Nach einiger Zeit bemerken wir dann, dass die Stromstärke geringer wird, zuerst sinkt sie langsam, dann geschwinder und geht dann mit einem Male auf einen sehr geringen Wert u hinab. Wir erklären es folgender Weise. Anfangs ist die Depolarisation durch das Quecksilbersalz fast vollkommen, nach und nach wird doch eine geringe Wasserstoffmenge an der Kathode ausgeschieden, dadurch wird die gesamte elektromotorische Kraft herabgesetzt, und die Stromstärke verringert sich. Nennen wir die elektromotorische Kraft der Wasserstoffpolarisation p , die des Elementes V , so haben wir dann

$$V - p = ru.$$

Lassen wir V wachsen, dann steigt auch p , die Differenz muss aber annähernd constant bleiben, weil u , wie die Versuche lehren, nur wenig steigt. Wasserstoffausscheidung findet nun nicht mehr statt, der Wasserstoff reducirt sogleich das Mercuronitrat zu Salpetersäure.

Die folgenden Versuche zeigen nun mit grösserer oder kleinerer Genauigkeit, dass die Stromstärke u unabhängig ist: 1. von der elektromotorischen Kraft, 2. von dem Widerstand, 3. von der Grösse der Oberfläche der Anode, 4. von der Concentration der Salpetersäure; dagegen ist sie proportional: 1. der Grösse der Oberfläche der Kathode, 2. der Concentration des Mercuronitrats.

Ist M das Gewicht des in einem Liter enthaltenen Mercuronitrats und S die Oberfläche der Kathode, so haben wir somit

$$u = C MS,$$

C ist eine Constante.

Dieses Gesetz kann in folgender Weise abgeleitet werden. Der Wert von u ist hauptsächlich durch die Vorgänge an

der Kathode bestimmt. Die Menge des an der Kathode entwickelten Wasserstoffs ist der Stromstärke u proportional, sie sei Au . In derselben Zeit muss eine äquivalente Menge Mercuronitrat der Kathode zugeführt werden; es muss dies durch Diffusion geschehen und diese Menge können wir deshalb gleich BMS setzen. Wir haben somit

$$Au = BMS$$

und kommen dadurch zu dem obigen Ausdruck für u . Es ist hier angenommen, dass B unabhängig von der Concentration der Salpetersäure ist, was sich später als richtig zeigen wird.

Die wesentlichsten Eigenschaften des unipolaren Stromes können in der folgenden Weise demonstriert werden. Als Stromquelle benutzen wir ein Daniell'sches Element und verbinden dessen Pole durch 1. einen Deprez-d'Arsonval'schen Ampèremeter von Siemens (Widerstand 100 Ohm, $1^{\circ} = 0,0001$ Ampère); 2. einen Rheostat, 3. eine elektrolytische Zelle mit zwei Elektroden E_1 und E_2 , gebildet von runden Quecksilberoberflächen, deren Diameter bez. 11 und 4,5 mm gross sind; als Elektrolyt verwenden wir eine Lösung von 10 g Mercuronitrat in 1000 ccm $\frac{1}{2}$ -normaler Salpetersäure. Der Widerstand der Zelle betrug etwa 20 Ohm.

Ohne Widerstand im Rheostaten war der Strom zuerst etwa 0,0090 Amp., gleichgültig ob E_1 oder E_2 Kathode war. Ist die kleine Quecksilberoberfläche E_2 Kathode, dann nimmt die Stromstärke zuerst langsam, dann geschwind ab und ward nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ —1 Minute 0,0003 Amp. Man konnte nun den Widerstand auf mehr als 1000 Ohm steigern, die Stromstärke blieb dieselbe. Ist dagegen die grosse Oberfläche E_1 Kathode, dann hält die Stromstärke sich mehr als 10 Min. constant, gleich 0,0090 Amp.; zuletzt sinkt sie doch und nimmt den Wert von etwa 0,0021 Amp. an. *Vergrössern* wir mittels des Rheostaten den Widerstand mit z. B. 20 Ohm, dann *steigt* die Stromstärke zuerst, vielleicht zu 0,0030 Amp., sinkt aber sogleich wieder zu 0,0021 Amp. Durch die plötzliche Vergrösserung des Widerstandes verringert sich nämlich die Wasserstoffentwicklung und damit auch die Polarisation, wodurch die Stromstärke grösser werden kann. Grössere Änderungen des Widerstandes sind ohne Einfluss, solange

die durch den gesamten Widerstand bedingte Stromstärke nicht unter die Stärke des unipolaren Stromes sinkt.

Noch sei folgendes bemerkt. Solange der durch das Ohm'sche Gesetz bedingte Strom i fliesst, finden gewaltsame Strömungen an der Oberfläche der Kathode statt. Wahrscheinlich wird sie an einzelnen Orten durch Wasserstoff polarisiert, indem also an verschiedenen Orten der Oberfläche verschiedene Oberflächenspannungen herrschen, müssen lebhafte Bewegungen entstehen. In dem Augenblicke, da die Stromstärke sinkt und den unipolaren Wert u annimmt, wird plötzlich alles ruhig; ist die Oberfläche der Kathode beweglich, sieht man sie zugleich sinken.

Der Uebergang von gewöhnlicher zu unipolarer Leitung findet um so geschwinder statt, je ärmer die Lösung an Mercuronitrat ist.

Wir fanden oben:

$$\text{Oberfläche der Kathode } \frac{\pi}{4} \times 1,1^2 = 0,95 \text{ cm}^2, u = 0,0021 \text{ Amp.}$$

$$\text{, , , } \frac{\pi}{4} \times 0,45^2 = 0,17 \text{ cm}^2, u = 0,0003 \text{ Amp.}$$

Die Stromstärke ist annähernd der Oberfläche der Kathode proportional. Wir haben folglich

$$u = 0,0002 \times S \cdot M \text{ Amp.},$$

wenn S die Oberfläche der Kathode in cm^2 , M das Gewicht Mercuronitrat im Liter bedeutet.

Ich werde nun einige Versuche mitteilen, durch welche ich diese Ströme genauer untersucht habe.

§ 2. Versuche mit Salpetersäure.

In einem Glasbehälter A (Fig. 2) sind zwei oben erweiterte Glaskröpfchen B eingesetzt, mit dem sicheren Durchmesser

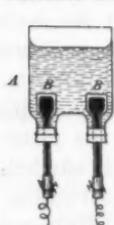


Fig. 2.

1 cm oben. Sie enthalten reines Quecksilber. A enthält 100 ccm verdünnte Salpetersäure. Drei Accumulatoren senden ihre Ströme durch Ostwald's Messbrücke mit Zusatzwiderstand. Von der Messbrücke geht ein Zweigstrom durch einen Milliampèremeter von Siemens & Halske, dessen Angaben controlirt wurden. Die Potentialdifferenz zwischen α und β wurde mittels eines Thomson'schen Elektrometers gemessen; der Ausschlag für

ein Latimer-Clarkelement betrug 25 mm. Die beiderseitigen Ausschläge wurden gemessen.

Zuerst wurden Salpetersäurelösungen verschiedener Concentration untersucht; sie gaben die in der Tab. I verzeichneten Resultate.

Tabelle I.

$\frac{1}{100}$ HNO ₃		$\frac{1}{10}$ HNO ₃		$\frac{1}{4}$ HNO ₃	
Milliamp.	Volt	Milliamp.	Volt	Milliamp.	Volt
0,01	0,591	0,01	0,234	0,02	0,592
0,01	1,181	0,04	1,182	0,05	1,175
0,13	1,742	0,35	1,680	0,72	1,561
0,82	2,095	1,60	1,829	2,21	1,823
1,65	2,396	3,00	1,911	3,77	1,651
2,48	2,721	4,84	1,983	5,57	1,876
3,65	3,036	6,75	2,062	7,96	1,702
5,00	3,449	9,88	2,167	11,66	1,716

Diese Resultate sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Der Strom ist sehr klein, solange die elektromotorische Kraft

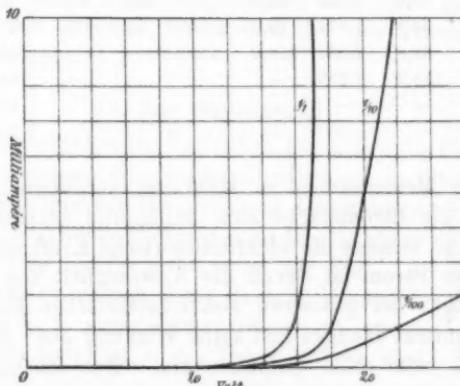


Fig. 3.

unter 1 Volt liegt; von da ab wächst sie aber verhältnismässig schnell. Ich werde mich aber hierbei nicht länger aufzuhalten,

da Untersuchungen über diese Verhältnisse von älterer Zeit vorliegen, unter anderem von F. Exner.¹⁾

§ 3. Versuche mit Mercuronitrat in Salpetersäure.

In normaler Salpetersäure wurden verschiedene Mengen reines Mercuronitrat (*M*) gelöst.

Tabelle II.

1 g <i>M</i> in 1000 cem		2 g <i>M</i> in 1000 cem		2 g <i>M</i> in 1000 cem		4 g <i>M</i> in 1000 cem		8 g <i>M</i> in 1000 cem	
Milli-amp.	Volt								
0,20	0,037	2,86	0,053	0,38	0,527	5,50	0,057	3,00	0,029
0,13	0,103	4,32	0,066	0,40	1,089	6,70	0,072	4,45	0,034
0,11	0,180	5,50	0,080	0,88	1,523	7,80	0,083	5,60	0,046
0,12	0,283	6,68	0,104	2,30	1,597	9,10	0,097	6,85	0,054
0,11	0,336	3,84	1,638	3,85	1,630	5,00	1,614	8,32	0,066
0,12	0,392	5,61	1,664	5,62	1,651	13,7	0,094	10,27	0,083
0,11	0,452	7,98	1,680	11,68	1,709	18,3	0,132	13,06	0,112
0,11	0,575	11,65	1,720	17,80	1,752	17,8	1,716	18,2	0,166
0,16	1,144	17,8	1,750	34,6	1,877	34,8	1,807	50,8	0,223
0,78	1,559	34,8	1,872	62,0	2,029	—	—	27,2	0,182
2,22	1,628	62,6	2,031	113,6	2,282	—	—	50,8	0,332
5,54	1,682	115,2	2,293	—	—	—	—	34,5	1,859
7,98	1,702	—	—	—	—	—	—	63,4	1,973
11,61	1,728	—	—	—	—	—	—	50,8	0,223

Bei 1 g Mercuronitrat in 1000 cem verdünnter Salpetersäure hält die Stromstärke sich annähernd constant, gleich 0,11 Milliamp., solange die elektromotorische Kraft unter 1 Volt liegt. Dieser Strom ist durch die Anwesenheit von Mercuronitrat bedingt; bei grösseren elektromotorischen Kräften übt das Mercuronitrat dagegen fast keine Wirkung aus; die Lösung verhält sich wie reine Salpetersäure. Der Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Stromstärke ist in der Fig. 4 dargestellt. Die mit 0 bezeichnete Curve gilt für

1) F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

$\frac{1}{2}$ -normale Salpetersäure (Tab. I), die mit 1, 2, 4, 8 bezeichneten geben die Resultate der entsprechenden Columnen der Tab. II

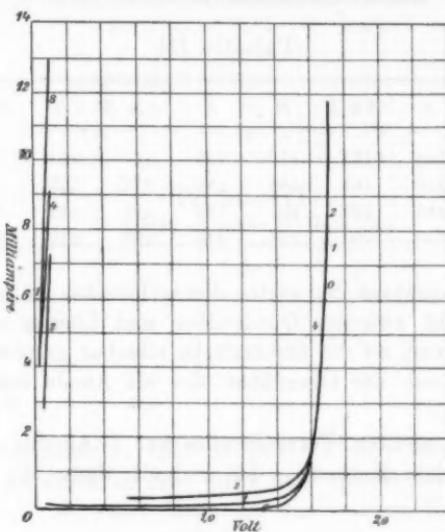


Fig. 4.

wieder. Die Curven 2 und 4 bestehen aus zwei getrennten Teilen, die den Strömen OC und DEA der schematischen Fig. 1 entsprechen.

§ 4. Die Unipolarität.

In den vorhergehenden Versuchen bestanden die Elektroden aus zwei gleichgrossen Quecksilberoberflächen; die Stromstärke ist dann unabhängig von der Richtung des Stromes. Mit zwei ungleichgrossen Elektroden ist dies für kleine elektromotorische Kräfte nicht mehr der Fall. A , B , C sind drei Glaskröpfchen, 6 mm innerer Diamater, die in der Fig. 5 angedeuteten Weise in einem weiteren Rohre befestigt sind. Diese Röhren sind mit Quecksilber gefüllt und von einer Lösung von 2 g Mercuronitrat in 1000 ccm $\frac{1}{2}$ Salpetersäure umgeben.

In den ersten Versuchen war C Kathode, A , B oder beide zugleich Anode. V ist die elektromotorische Kraft; unter A ,

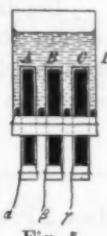


Fig. 5.

A + *B* und *B* stehen die Ausschläge des Galvanometers, die Einheit der Ausschläge entspricht $0,7 \times 10^{-6}$ Amp.

Tabelle III.

<i>V</i>	<i>A</i>	<i>A</i> + <i>B</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>A</i> + <i>B</i>	<i>B</i>	<i>A</i> + <i>B</i>	<i>A</i>
0,40 Volt	194	172	172	169	166	164	166	170
0,60 "	210	185	184	180	177	175	178	180
0,80 "	245	200	201	199	191	193	191	195
1,00 "	240	220	212	210	208	210	208	210

Mit Ausnahme der ersten Versuchsreihe, in welcher das Gleichgewicht zwischen Quecksilber und Lösung noch nicht hergestellt war, ist die Stromstärke offenbar ganz unabhängig von der Grösse der Oberfläche des als Anode angewendeten Quecksilbers.

In der zweiten Versuchsreihe war *C* Anode, *A*, *B*, oder beide zugleich Kathode. Ich erhielt dann die folgenden Resultate.

Tabelle IV.

<i>V</i>	<i>A</i>	<i>A</i> + <i>B</i>	<i>B</i>	<i>A</i> + <i>B</i>	<i>A</i>	<i>A</i> + <i>B</i>	<i>B</i>
0,40 Volt	187	283	145	278	126	273	142
0,60 "	144	310	156	306	140	298	155
0,80 "	150	320	161	310	146	308	160
1,00 "	149	328	168	320	150	311	153

Die Grösse der Kathode ist von entscheidendem Einfluss auf die Stromstärke. Ist *A* + *B* Kathode, dann ist der Strom *u* etwa gleich der Summe *u'* von den mit *A* oder *B* als Kathode erhaltenen Strömen. Die Differenz *u* - *u'* ist im Mittel

$$V = 0,40 \quad 0,60 \quad 0,80 \quad 1,00 \text{ Volt}$$

$$u - u' = \quad 4 \quad 8 \quad 5 \quad 7$$

etwa 2 Proc. der gemessenen Grösse.

In den folgenden Versuchen wurden statt *A* (Fig. 5) das 12 mm weite Rohr *A'* und statt *B* das 1,2 mm weite Rohr *B'* gesetzt. Die Resultate sind in Tab. V und VI enthalten.

Tabelle V.
C Kathode, A' oder B' Anode.

V	A'	B'
0,40 Volt	125	124
0,60 "	142	140
0,81 "	162	170
1,00 "	170	170

Tabelle VI.
C Anode, A' oder B' Kathode.

V	A'	B'	B'	A'
0,40 Volt	370	11	9	390
0,60 "	390	11	8	400
0,81 "	410	8	10	370
1,00 "	450	7	9	370

Die Unipolarität tritt in Tab. VI sehr deutlich hervor; dass die Stromstärke hier nicht dem Querschnitt des Rohres proportional ist, liegt wohl an der starken Krümmung der Oberfläche in dem engen Rohre.

§ 5. Einfluss der Concentration des Mercuronitrats.

Es wurde in der Einleitung bemerkt, dass die Stromstärke der Concentration des Mercuronitrats annähernd proportional ist. Es wird dies durch die folgenden Versuche bewiesen. Ich bildete drei Lösungen von Mercuronitrat in $\frac{2}{1}$ -normaler Salpetersäure; sie enthielten bez. 1, 2, 4 g Mercuronitrat pro Liter Lösung. Indem ich nun als Shunt des Galvanometers Widerstände von bez. 4, 2, 1 Ohm verwendete, sollten demnach die Ausschläge gleich ausfallen.

Es war dies, wie die folgende Tab. VII zeigt, auch wenigstens annähernd der Fall.

Tabelle VII.

Shunt	Volt	1,32	1,20	1,00	0,80	0,60	0,40
4	1 g Salz im Liter	270	145	115	108	100	94
2	2 g " " "	180	188	120	118	115	108
1	4 g " " "	155	131	123	123	103	—

Eine ähnliche Versuchsreihe ist in Tab. VIII wiedergegeben, sie wird nun ohne weiteres verständlich sein.

Tabelle VIII.

Shunt	Volt	1,31	1,21	1,01	0,81	0,61	0,40
4	$\frac{1}{4}$ HNO ₃	75	34	23	21	21	14
4	$\frac{1}{2}$ g Salz im Liter	81	60	49	48	47	35
4	1 g " "	122	112	103	97	92	86
2	2 g " "	133	119	113	113	110	106
1	4 g " "	139	133	132	131	—	—

Nach diesen Versuchen ist es klar, dass die Proportionalität zwischen Stromstärke und Concentration nur als eine sehr rohe Annäherung zu betrachten ist.

§ 6. Einfluss der Concentration der Salpetersäure.

Vergleichen wir die Resultate der in Tab. VII und VIII mitgeteilten Versuche und erinnern wir, dass in der erstgenannten Tabelle mit $\frac{2}{1}$ -normal, in der zweiten mit $\frac{1}{1}$ -normal Lösungen gearbeitet wurde, dann wird es klar, dass die Concentration der Salpetersäure nur von ganz untergeordneter Bedeutung sein kann. Dasselbe geht aus der Tab. IX hervor, die die Resultate von Versuchen über Lösungen von 1 g Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure verschiedener Concentration wiedergibt.

Tabelle IX.

1 g Mercuronitrat in 1000 ccm verdünnter Salpetersäure.

Volt	1,32	1,25	1,20	1,00	0,80	0,61	0,40
HNO ₃ $\frac{1}{1}$ -normal	229	191	187	174	182	171	160
HNO ₃ $\frac{1}{2}$ -"	—	220	198	180	179	176	162
HNO ₃ $\frac{1}{4}$ -"	207	190	176	165	161	155	139
HNO ₃ $\frac{1}{8}$ -"	226	210	210	185	180	—	—
HNO ₃ $\frac{1}{16}$ -"	203	198	200	172	—	—	—

§ 7. Erschütterungen.

Wenn beide Elektroden aus mit Quecksilber gefüllten Röhren bestehen, bemerkt man leicht, dass der unipolare Strom unverändert bleibt, wenn die Anode erschüttert wird, z. B.

wenn man sie mit einer Glasstange berührt; dagegen wird der Strom viel stärker, wenn die Kathode erschüttert wird. Die Wirkung ist am stärksten, wenn das Rohr ganz mit Quecksilber gefüllt ist. Nennen wir den Abstand zwischen dem oberen Ende des Rohres und der Quecksilberoberfläche a , so fand ich z. B. mit einem 6 cm weiten Rohre die folgenden Resultate. In Ruhe war für $a = 0$ cm der Ausschlag 110, durch Erschütterung stieg er zu 500. $a = 1$ cm gab denselben Ausschlag in Ruhe, bei Erschütterung dagegen 200; wenn die Ruhe wieder eingetreten war, ward der Ausschlag zuerst 90, dann 97. Für $a = 2$ cm stieg der Ausschlag zu 130, um in der Ruhe zu 107 herabzusinken. Mit $a = 3$ cm war fast keine Wirkung der Erschütterungen wahrzunehmen. Es ist demnach leicht verständlich, dass es recht schwierig ist, genaue Resultate zu erhalten, wenn man mit unipolaren Strömen arbeitet.

Die Erklärung dieser Wirkungen ist leicht zu finden. Die Depolarisation des Quecksilbers hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Quecksilbersalz zur Kathode diffundirt; diese Bewegung wird aber durch Erschütterungen erleichtert. Davon folgt auch, dass Erschütterungen der Anode ohne Einfluss sind. Ähnliche Resultate wurden von Vorsselmann de Heer¹⁾ und H. v. Helmholtz²⁾ bei ihren Versuchen über die Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Zuletzt bemerke ich noch, dass Lösungen von Mercuroacetat in Essigsäure sich in ähnlicher Weise wie die hier beschriebenen Mercuronitratlösungen verhalten.

Kopenhagen, im April 1902.

1) V. de Heer, Pogg. Ann. 49. p. 109. 1840.

2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

(Eingegangen 1. Mai 1902.)

**5. Ueber die thermodynamische Theorie
der Potentialdifferenz zwischen Metallen und voll-
ständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und
über eine elektrische Methode zur Erforschung der
Molecularkräfte; von A. Einstein.**

**§ 1. Eine hypothetische Erweiterung des zweiten Hauptsatzes
der mechanischen Wärmetheorie.**

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie kann auf solche physikalische Systeme Anwendung finden, die im stande sind, mit beliebiger Annäherung umkehrbare Kreisprocesse zu durchlaufen. Gemäss der Herleitung dieses Satzes aus der Unmöglichkeit der Verwandlung latenter Wärme in mechanische Energie, ist hierbei notwendige Voraussetzung, dass jene Processe realisirbar seien. Bei einer wichtigen Anwendung der mechanischen Wärmetheorie ist es aber zweifelhaft, ob dieses Postulat erfüllt ist, nämlich bei der Vermischung zweier oder mehrerer Gase mit Hülfe von semipermeablen Wänden. Auf der Voraussetzung der Realisirbarkeit dieses Vorganges basirt die thermodynamische Theorie der Dissociation der Gase und die Theorie der verdünnten Lösungen.

Die einzuführende Voraussetzung ist bekanntlich folgende: Zu je zwei Gasen *A* und *B* sind zwei Scheidewände herstellbar, sodass die eine durchlässig für *A*, nicht aber für *B*, die andere durchlässig für *B*, nicht aber für *A* ist. Besteht die Mischung aus mehreren Componenten, so gestaltet sich diese Voraussetzung noch complicirter und unwahrscheinlicher. Da nun die Erfahrung die Resultate der Theorie vollständig bestätigt hat, trotzdem wir mit Processen operirt haben, deren Realisirbarkeit wohl bezweifelt werden kann, so erhebt sich die Frage, ob nicht vielleicht der zweite Hauptsatz auf ideale Processe gewisser Art angewendet werden kann, ohne dass man mit der Erfahrung in Widerspruch gerät.

In diesem Sinne können wir auf Grund der gewonnenen Erfahrung jedenfalls den Satz aussprechen: Man bleibt im Einklang mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Haupt-

satz auf physikalische Gemische ausdehnt, deren einzelne Componenten durch in gewissen Flächen wirkende conservative Kräfte auf gewisse Teiräume beschränkt werden. Diesen Satz verallgemeinern wir hypothetisch zu folgendem:

Man bleibt im Einklange mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Hauptsatz auf physikalische Gemische anwendet, auf deren einzelne Componenten beliebige conservative Kräfte wirken.

Auf diese Hypothese werden wir uns im Folgenden stets stützen, auch wo es nicht absolut notwendig erscheint.

§ 2. Ueber die Abhängigkeit der elektrischen Potentialdifferenz einer vollkommen dissociirten Salzlösung und einer aus dem Lösungsmetall bestehenden Elektrode, von der Concentration der Lösung und vom hydrostatischen Druck.

In einem cylindrischen Gefässse, dessen Axe zusammenfalle mit der z -Axe eines cartesischen Coordinatensystems befindet sich ein vollkommen dissociirtes Salz in Lösung. $v \cdot d \cdot o$ sei die Anzahl der Grammmoleküle des Salzes, welche sich im Volumenelemente $d \cdot o$ gelöst finden, $v_m \cdot d \cdot o$ die Anzahl der Metallionen, $v_s \cdot d \cdot o$ die Anzahl der Säureionen daselbst, wobei v_m und v_s ganzzahlige Vielfache von v sind, sodass die Gleichungen bestehen:

$$v_m = n_m \cdot v,$$

$$v_s = n_s \cdot v.$$

Ferner sei $n \cdot v \cdot E \cdot d \cdot o$ die Grösse der gesamten positiven elektrischen Ionenladung in $d \cdot o$, also auch, bis auf unendlich Kleines, die Grösse der negativen. n ist dabei die Summe der Wertigkeiten der Metallionen des Moleküls, E die Elektricitätsmenge, welche zur elektrolytischen Ausscheidung eines Grammmoleküles eines einwertigen Ions erforderlich ist.

Diese Gleichungen gelten jedenfalls, da die Anzahl der überzähligen Ionen einer Gattung zu vernachlässigen sein wird.

Wir wollen ferner annehmen, dass auf die Metall- bez. Säureionen eine äussere conservative Kraft wirke, deren Potential pro Ion die Grösse P_m bez. P_s besitze. Wir vernachlässigen ferner die Veränderlichkeit der Dichte des Lösungsmittels mit dem Druck und der Dichte des gelösten Salzes, und nehmen

an, dass auf die Teile des Lösungsmittels ebenfalls eine conservative Kraft wirke, deren Potential pro Grammäquivalent des Lösungsmittels die Grösse P_0 besitze, wobei ν_0 die Gramm-moleküle des Lösungsmittels in do vorhanden seien.

Alle die Kräftefunctionen seien lediglich von der z -Coordinate abhängig, und das System befindet sich im elektrischen, thermischen und mechanischen Gleichgewicht. Es werden dann die Grössen: Concentration ν , das elektrische Potential π , osmotische Drucke der beiden Ionengattungen p_m und p_s , hydrostatischer Druck p_o nur Functionen von z sein.

Es müssen nun an jeder Stelle des Elektrolyten die beiden Elektronengattungen für sich im Gleichgewicht sein, was durch die Gleichungen ausgedrückt wird:

$$\begin{aligned} -\frac{dp_m}{dz} \cdot \frac{1}{\nu} - n_m \frac{dP_m}{dz} - nE \frac{d\pi}{dz} &= 0, \\ -\frac{dp_s}{dz} \cdot \frac{1}{\nu} - n_s \frac{dP_s}{dz} + nE \frac{d\pi}{dz} &= 0, \end{aligned}$$

dabei ist:

$$p_m = \nu \cdot n_m \cdot R T,$$

$$p_s = \nu \cdot n_s \cdot R T,$$

wo R eine für alle Ionenarten gemeinsame Constante ist. Die Gleichungen nehmen also die Form an:

$$(1) \quad \begin{cases} n_m R T \frac{d \lg \nu}{dz} + n_m \frac{dP_m}{dz} + nE \frac{d\pi}{dz} = 0, \\ n_s R T \frac{d \lg \nu}{dz} + n_s \frac{dP_s}{dz} - nE \frac{d\pi}{dz} = 0, \end{cases}$$

Sind P_m und P_s für alle z , sowie ν und π für ein bestimmtes z bekannt, so liefern die Gleichungen (1) ν und π als Functionen von z . Auch ergäbe die Bedingung, dass sich die Lösung als Ganzes im Gleichgewicht befindet, eine Gleichung zur Bestimmung des hydrostatischen Druckes p_o , die nicht angeschrieben zu werden braucht. Wir bemerken nur, dass dp_o von dr und $d\pi$ deshalb unabhängig ist, weil es uns freisteht, beliebige conservative Kräfte anzunehmen, welche auf die Moleküle des Lösungsmittels wirken.

Wir denken uns nun in $z = z_1$ und $z = z_2$ Elektroden in die Lösung eingeführt, welche aus dem Lösungsmetalle bestehen, und nur einen verschwindend kleinen Teil des Querschnittes des cylindrischen Gefässes ausfüllen sollen. Lösung

und Elektroden zusammen bilden ein physikalisches System, welches wir folgenden umkehrbaren isothermischen Kreisprocess ausführen lassen:

1. Teilprocess: Wir lassen die Elektrizitätsmenge $n E$ unendlich langsam durch die Lösung passiren, indem wir die in $z = z_1$ bez. $z = z_2$ befindliche Elektrode als Anode bez. Kathode verwenden.

2. Teilprocess: Wir bewegen die hierbei elektrolytisch von z_1 nach z_2 bewegte Metallmenge mechanisch in der Lösung unendlich langsam wieder von z_2 nach z_1 .

Man ersieht zunächst, dass der Process strenge umkehrbar ist, da alle Vorgänge unendlich langsam vor sich gehend gedacht werden, derselbe also aus (idealen) Gleichgewichtszuständen zusammengesetzt ist. Der zweite Hauptsatz verlangt für einen solchen Process, dass die Summe der dem System während des Kreisprocesses zugeführten Wärmemengen verschwinde. Der erste Hauptsatz verlangt in Verbindung mit dem zweiten, dass die Summe der übrigen Energien, welche dem System während des Kreisprocesses zugeführt werden, verschwinde.

Während des ersten Teilprocesses wird die elektrische Arbeitsmenge zugeführt:

$$- n E (\Pi_2 - \Pi_1),$$

wobei Π_2 und Π_1 die elektrischen Potentiale der Elektroden bedeuten.

Während des zweiten Teilprocesses wird:

$$\int_{z_2}^{z_1} K dz$$

zugeführt, wobei K die in der positiven z -Richtung wirkende Kraft bedeutet, welche notwendig ist, um die zu bewegenden n_m Metallionen, welche sich jetzt im metallischen Zustande befinden, an der beliebigen Stelle z in Ruhe zu erhalten. Für K gilt, wie leicht ersichtlich die Gleichung:

$$K - n_m \frac{d P_m}{d z} - n_m v_m \frac{d p_o}{d z} = 0.$$

Dabei bedeutet v_m das Volumen eines Metallions im metallischen Zustande. Jene Arbeit erhält also den Wert:

$$\int_{z_2}^{z_1} K \cdot dz = - \int_{z_2}^{z_1} \left(n_m \frac{d P_m}{d z} + n_m v_m \frac{d p_o}{d z} \right) dz$$

$$= - n_m [(P_{m_2} - P_{m_1}) + v_m (p_{o_2} - p_{o_1})],$$

wobei der zweite Index die Coordinate der Elektrode bezeichnet.

Wir erhalten also die Gleichung:

$$(2) \quad n \cdot E \cdot (\Pi_2 - \Pi_1) = - n_m (P_{m_2} - P_{m_1}) - n_m v_m (p_{o_2} - p_{o_1}).$$

Bezeichnet man mit π_1 und π_2 die elektrischen Potentiale, welche in den Elektrodenquerschnitten im Innern der Lösung herrschen, so erhält man durch Integration aus der ersten Gleichung (1):

$$- n \cdot E (\pi_2 - \pi_1) = n_m [P_{m_2} - P_{m_1}] + n_m R T \log \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right),$$

wobei sich ν_1 und ν_2 wieder auf die Elektrodenquerschnitte beziehen. Durch Addition dieser Gleichungen erhält man:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta \Pi)_2 - (\Delta \Pi)_1 \\ \qquad \qquad \qquad = \frac{n_m R T}{n E} \log \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) - \frac{n_m v_m}{n E} (p_{o_2} - p_{o_1}). \end{array} \right.$$

Da die ν und p_o vollständig unabhängig voneinander sind, so enthält diese Gleichung die Abhängigkeit der Potentialdifferenz $\Delta \Pi$ zwischen Metall und Lösung von Concentration und hydrostatischem Druck. Es ist zu bemerken, dass die angenommenen Kräfte im Resultat nicht mehr vorkommen. Kämen sie vor, so wäre die § 1 aufgestellte Hypothese ad absurdum geführt. Die gefundene Gleichung lässt sich in zwei zerlegen, nämlich:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\Delta \Pi)_2 - (\Delta \Pi)_1 = \frac{n_m R T}{n E} \log \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \text{ bei const. Druck,} \\ (\Delta \Pi)_2 - (\Delta \Pi)_1 = - \frac{n_m v_m}{n E} (p_{o_2} - p_{o_1}) \text{ bei const. Concentration.} \end{array} \right.$$

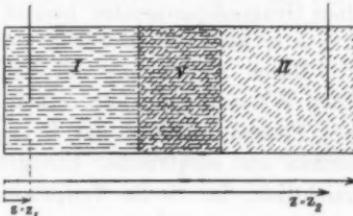
Man hätte die Endformel (3) auch erhalten, ohne die in § 1 vorgeschlagene Hypothese, wenn man die äusseren Kräfte mit der Erdschwere identifiziert hätte. Dann wären aber ν und p_o nicht unabhängig voneinander und eine Zerlegung in die Gleichungen (4) wäre nicht erlaubt.

Es soll noch kurz erwähnt werden, dass die Nernst'sche Theorie der elektrischen Kräfte im Innern dissociirter Elektro-

lyte in Verbindung mit der ersten der Gleichungen (4) die elektromotorische Kraft des Concentrationselementes zu berechnen gestattet. Man gelangt so zu einem bereits mehrfach geprüften Resultat, welches bis jetzt aus speciellen Annahmen hergeleitet wurde.

§ 8. Ueber die Abhängigkeit der Grösse $A II$ von der Natur der Säure.

Wir betrachten folgenden idealen Gleichgewichtszustand: Sei wieder ein cylindrisches Gefäss vorhanden. In den Teilen I und II mögen sich vollständig dissociirte Salzlösungen befinden mit identischem Metallion (gleiches Metall und gleiche elektrische Ladung), aber verschiedenem Säureion. Zwischen den beiden befinden sich der Verbindungsraum V , in welchem beide Salze gelöst vorkommen. In V mögen auf die Säureionen Kräfte wirken, deren Potentiale $P_s^{(1)}$ und $P_s^{(2)}$ nur von z abhängen, welche Kräfte bewirken sollen, dass nur unendlich wenig Säureionen erster Art in II , zweiter Art in I gelangen. Ausserdem seien $P_s^{(1)}$ und $P_s^{(2)}$ so gewählt, dass die Concentration der Metallionen in den beiden Teilen I und II die gleiche sei. Ebenso sei $p_{o_1} = p_{o_2}$.



Es seien $\nu_m^{(1)}$ Metallionen in der Volumeneinheit, welche der ersten, $\nu_m^{(2)}$, welche der zweiten Satzart entsprechen, dann ist:

$$(1) \quad \nu_{m_1}^{(1)} = \nu_{m_2}^{(2)}, \quad \nu_{s_1}^{(2)} = 0, \quad \nu_{s_2}^{(1)} = 0,$$

wobei die unteren Indices die Zugehörigkeit zu Raum I bez. Raum II bezeichnet.

In V erhält man aber als Gleichgewichtsbedingung der Metallionen:

$$- R T \frac{d \log (\nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)})}{d z} - \varepsilon E \frac{d \pi}{d z} = 0,$$

wobei ε die Wertigkeit des Metallions bedeutet.

Durch Integration über V und Berücksichtigung der Gleichungen (1) ergibt sich:

$$(2) \quad \pi_2 = \pi_1.$$

Wir bilden ferner, nachdem wir in I und II Elektroden aus Lösungsmittel eingesetzt denken, folgenden idealen Kreisprozess:

1. Teilprozess: Wir schicken durch das System unendlich langsam die Elektrizitätsmenge $e E$, indem wir die im Raum I befindliche Elektrode als Anode, die andere als Kathode betrachten.

2. Teilprozess: Wir führen das so durch Elektrolyse von $z = z_1$ nach $z = z_2$ transportierte Metall, welches die Masse eines Grammäquivalentes besitzt, mechanisch wieder nach der in $z = z_1$ befindlichen Elektrode zurück.

Durch Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie folgert man wieder, dass die Summe der dem System während des Kreisprozesses zugeführten mechanischen und elektrischen Energie verschwindet. Da, wie leicht ersichtlich, der zweite Teilprozess keine Energie erfordert, so erhält man die Gleichung

$$(3) \quad \Pi_2 = \Pi_1,$$

wobei Π_2 und Π_1 wieder die Elektrodenpotentiale bedeuten. Durch Subtraction der Gleichungen (3) und (2) erhält man:

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta \Pi)_2 - (\Delta \Pi)_1 = 0$$

und also folgenden Satz:

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer vollständig dissociirten Lösung eines Salzes dieses Metalles in einem bestimmten Lösungsmittel ist unabhängig von der Natur des elektronegativen Bestandteiles, sie hängt lediglich von der Concentration der Metallionen ab. Voraussetzung ist dabei jedoch, dass bei den Salzen das Metallion mit derselben Elektrizitätsmenge geladen ist.

§ 4.

Bevor wir dazu übergehen, die Abhängigkeit von $(\Delta \Pi)$ von der Natur des Lösungsmittels zu studiren, wollen wir kurz die Theorie der conservativen Molecularkräfte in Flüssigkeiten entwickeln. Ich entnehme dabei die Bezeichnungsweise einer

früheren Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾, welche zugleich die einzuführenden Hypothesen einstweilen rechtfertigen soll.

Jedem Moleküle einer Flüssigkeit oder einer in einer Flüssigkeit gelösten Substanz komme eine gewisse Constante c zu, sodass der Ausdruck für das relative Potential der Molecularkräfte zweier Moleküle, welche durch die Indices \dots_1 und \dots_2 charakterisiert seien, lautet:

$$(a) \quad P = P_\infty - c_1 c_2 \varphi(r),$$

wobei $\varphi(r)$ eine für alle Molekularten gemeinsame Function der Entfernung sei. Jene Kräfte sollen sich einfach superponiren, sodass der Ausdruck des relativen Potentiales von n Molekülen die Form habe:

$$(b) \quad \text{Const.} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} c_\alpha c_\beta \varphi(r_{\alpha\beta}).$$

Wären speciell alle Moleküle gleich beschaffen, so erhielten wir den Ausdruck:

$$(c) \quad \text{Const.} - \frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \varphi(r_{\alpha\beta})$$

Ferner sei das Wirkungsgesetz und das Verteilungsgesetz der Moleküle so beschaffen, dass die Summen in Integrale verwandelt werden dürfen, dann geht dieser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \int \int d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

N bedeutet dabei die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit. Bezeichnet N_0 die Anzahl der Moleküle in einem Grammäquivalent, so ist $N_0/N = v$ das Molecularvolumen der Flüssigkeit, und nehmen wir an, dass ein Grammäquivalent zur Untersuchung vorliegt, so geht, wenn wir den Einfluss der Flüssigkeitsoberfläche vernachlässigen, unser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - \frac{1}{2} \frac{c^2}{v} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi(r_0, d\tau').$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 4, p. 513. 1901.

Wir wollen nun die Einheit der c so wählen, dass dieser Ausdruck übergeht in

$$(d) \quad \text{Const.} = \frac{c^3}{v}, \quad \text{also} \quad \frac{1}{2} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi(r_{0, d\tau}) = 1.$$

Durch diese Festsetzung gewinnt man für die Grössen c ein absolutes Maass. In jener Abhandlung ist gezeigt, dass man mit der Erfahrung in Uebereinstimmung bleibt, wenn man setzt $c = \sum c_a$, wo sich die Grössen c_a auf die Atome beziehen, aus denen das Molecül zusammengesetzt ist.

Wir wollen nun das relative Anziehungspotential des Grammmolecüls eines Ions in Bezug auf sein Lösungsmittel berechnen, wobei wir ausdrücklich die Annahme machen, dass die Anziehungsfelder der Molecüle des Lösungsmittels nicht auf die elektrischen Ladungen der Ionen wirken. Später zu entwickelnde Methoden werden ein Mittel an die Hand geben, welches über die Zulässigkeit dieser Voraussetzung zu entscheiden gestattet.

Sei c_j die molecularare Constante des Ions, c_l die des Lösungsmittels, so hat das Potential eines Molecüles des Ions gegen das Lösungsmittel die Form:

$$\text{Const.} - \sum_l c_j c_l \cdot \varphi(r) = \text{const.} - c_j \cdot c_l N_l \int d\tau \cdot \varphi(r_{0, d\tau}),$$

wobei N_l die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels pro Volumeneinheit bedeutet. Da $N_0/N_l = v_l$ ist, so geht dieser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - c_j \cdot c_l \cdot \frac{N_0}{v_l} \int d\tau \cdot \varphi(r_{0, d\tau}).$$

Das aber das Grammäquivalent N_0 Molecüle des Ions enthält, so erhalten wir für das relative Potential des Grammäquivalentes des Ions:

$$\text{Const.} - \frac{c_j \cdot c_l}{v_l} N_0^2 \int d\tau \cdot \varphi(r_{0, d\tau}) = \text{const.} - 2 \frac{c_j \cdot c_l}{v_l}.$$

Führt man die Concentration des Lösungsmittels $1/v_l = v_l$ ein, so erhält man die Form:

$$(e) \quad P_{jl} = \text{const.} - 2 c_j \cdot c_l v_l.$$

Ist das Lösungsmittel eine Mischung mehrerer Flüssigkeiten, welche wir durch Indices unterscheiden wollen, erhalten wir

$$(e') \quad P_{ji} = \text{const.} - 2 c_j \sum c_i \nu_i,$$

wobei die ν_i die Anzahl der Grammmoleküle der einzelnen Componenten des Lösungsmittels pro Volumeneinheit bedeuten. Die Formel (e') gilt angenähert auch in dem Falle, dass die Größen ν_i mit dem Orte variiren.

§ 5. Ueber die Abhängigkeit der zwischen einem Metall und einer vollständig dissociirten Lösung eines Salzes dieses Metalles herrschenden elektrischen Potentialdifferenz von der Natur des Lösungsmittels.

Ein cylindrisches Gefäss zerfalle wieder, wie im § 3 angegeben wurde, in die Räume I , II und den Verbindungsraum V . In I befindet sich ein erstes, in II ein zweites Lösungsmittel, in V mögen beide gemischt vorkommen und es mögen in diesem Raume auf die Lösungsmittel Kräfte wirken, welche eine Diffusion verhindern. In dem Gefässen befindet sich ein gelöstes Salz im Zustande vollständiger Dissociation. Auf die Säureionen desselben sollen in V Kräfte wirken, deren Potential P_s heisse und so gewählt sei, dass das Salz in I und II gleiche Concentration besitze. Wir stellen nun die Bedingung für das Gleichgewicht der Metallionen auf. Die z -Axe führen wir wieder \parallel der Cylinderaxe von I nach II .

Als Ausdruck der auf das Grammäquivalent wirkenden Kraft elektrischen Ursprungs ergiebt sich:

$$- \frac{\nu}{n_m} E \frac{d \pi}{d z}.$$

Die auf das Aequivalent vom osmotischen Druck ausgeübte Kraft ist:

$$- R T \frac{d \log \nu}{d z}.$$

Die auf das Aequivalent ausgeübte Wirkung der Molecularkräfte ist:

$$- \frac{d}{d z} \{ - 2 c_m c_i^{(1)} \nu_i^{(1)} - 2 c_m c_i^{(2)} \nu_i^{(2)} \},$$

wobei sich die oberen Indices auf die Lösungsmittel beziehen. Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$-\frac{n}{n_m} E \frac{d \pi}{d z} - R T \frac{d \log \nu}{d z} + \frac{d}{d z} \{2 c_m c_l^{(1)} \nu_l^{(1)} + 2 c_m c_l^{(2)} \nu_l^{(2)}\} = 0.$$

Integriert man durch V hindurch und berücksichtigt, dass ν in I und II identisch ist, und dass $\nu_l^{(2)}$ in I und $\nu_l^{(1)}$ in II nach unserer Voraussetzung verschwindet, so erhält man:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{n_m}{n} \frac{2 c_m}{E} \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\},$$

wobei sich die oberen Indices auf Raum I bez. II beziehen.

Wir denken uns nun in I und II Elektroden angebracht, welche aus dem gelösten Metall bestehen, und bilden einen Kreisprocess, indem wir die Electricitätsmenge $n/n_m E$ durch das System schicken, und dann die transportirte Metallmenge mechanisch wieder zurückbewegen, was keine Arbeit erfordert, wenn wir annehmen, dass in I und II der hydrostatische Druck der nämliche sei. Durch Anwendung der beiden Hauptsätze der Wärmetheorie erhält man:

$$\Pi_2 - \Pi_1 = 0.$$

Durch Subtraction beider Resultate ergibt sich:

$$\begin{aligned} (\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) &= (\Delta \Pi)^{(2)} - (\Delta \Pi)^{(1)} \\ &= -\frac{n_m}{n} \frac{2 c_m}{E} \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\}. \end{aligned}$$

Ist jedes der beiden Lösungsmittel eine Mischung mehrerer nichtleitender Flüssigkeiten, so erhält man etwas allgemeiner:

$$(\Delta \Pi)^{(2)} - (\Delta \Pi)^{(1)} = -\frac{n_m}{n} \frac{2 c_m}{E} \{\sum c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - \sum c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\},$$

in welcher Formel ν_l die Zahl der Grammmoleküle einer Componente des Lösungsmittels in einem Volumenelemente des gemischten Lösungsmittels bezeichnet.

Die Potentialdifferenz $\Delta \Pi$ ist also von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Auf diese Abhängigkeit lässt sich eine Methode zur Erforschung der Molekularkräfte gründen.

§ 6. Methode zur Bestimmung der Constanten c für Metallionen und Lösungsmittel.

In einem cylindrischen Gefäss seien zwei vollständig dissociirte Salzlösungen in Diffusion begriffen; diese Salze

seien durch untere Indices bezeichnet. Das Lösungsmittel sei im ganzen Gefäß dasselbe und werde durch den oberen Index bezeichnet. Das Gefäß zerfalle wieder in die Räume *I*, *II* und den Verbindungsraum *V*. Im Raume *I* sei nur das erste, im Raume *II* nur das zweite Salz vorhanden; im Raume *V* finde Diffusion beider Salze statt. In die Räume *I* und *II* seien Elektroden eingeführt, welche aus dem betreffenden Lösungsmetalle bestehen und die elektrischen Potentiale Π_1 bez. Π_2' besitzen; an die zweite Elektrode sei ein Stück des ersten Elektrodenmetalles angelötet, dessen Potential Π_2 sei. Wir bezeichnen außerdem die elektrischen Potentiale im Innern der unvermischten, in *I* und *II* befindlichen Lösungen, mit π_1 und π_2 , dann ist:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(1)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(1)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(1)}.$$

Stellt man ganz dieselbe Anordnung her, mit dem einzigen Unterschiede, dass man ein anderes Lösungsmittel benutzt, das durch den oberen Index⁽²⁾ bezeichnet werde, so hat man:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(2)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(2)}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Ausdrücke erhält man mit Berücksichtigung des in § 5 gefundenen Resultates:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} - (\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = \{(\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(1)}\} - \frac{2}{E} \left\{ \left(\frac{c_m n_m}{n} \right)_2 - \left(\frac{c_m n_m}{n} \right)_1 \right\} \cdot \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\}.$$

Die erforderliche Erweiterung für den Fall, dass die Lösungsmittel Mischungen sind, erhält man leicht wie in § 5.

Die Werte der linken Seite dieser Gleichung ergeben sich unmittelbar durch das Experiment. Mit der Bestimmung des ersten Gliedes der rechten Seite werden wir uns im folgenden Paragraph beschäftigen; es sei einstweilen gesagt, dass man dies Glied aus den angewandten Concentrationen und den molekularen Leitfähigkeiten der betreffenden Ionen für das betreffende Lösungsmittel berechnen kann, wenn man die Anordnung in geeigneter Weise wählt. Die Gleichung erlaubt daher die Berechnung des zweiten Gliedes der rechten Seite.

Dies benutzen wir zur Bestimmung der Constanten *c* für Metallionen und zur Prüfung unserer Hypothesen. Wir benutzen zu einer Reihe von Experimenten der geschilderten

Art immer dieselben beiden Lösungsmittel. Für die ganze Untersuchungsreihe ist dann die Grösse

$$\frac{2}{E} \{ c_l^{(1)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)} \} = k = \text{const.}$$

Setzt man $n_1/n_{m_1} = E_1$ etc. gleich der Wertigkeit des ersten etc. Metallions, so ist also das berechnete letzte Glied der rechten Seite ein relatives Maass für die Grösse

$$\left(\frac{c_{m_2}}{\varepsilon_2} - \frac{c_{m_1}}{\varepsilon_1} \right).$$

Untersucht man so Combinationen aller Elektrodenmetalle zu Paaren, so erhält man in relativem Maass die Grössen

$$\left\{ \frac{c_{m_j}}{\varepsilon_j} - \frac{c_{m_k}}{\varepsilon_k} \right\}.$$

Man erhält in demselben Maasse die Grössen c_m/ε selbst, wenn man bei einem Metall eine analoge Untersuchung in der Weise ausführt, dass man Salze und Elektroden in I und II von demselben Metall wählt, sodass jedoch ε , d. h. die Wertigkeit (elektrische Ladung) des Metallions auf beiden Seiten verschieden ist. Es sind dann in jenem Maasse die Werte für die Grössen c_m der einzelnen Metalle selbst ermittelbar. Eine Reihe von solchen Untersuchungen führt also auf die Verhältnisse der c_m , d. h. der Constanten für die Molecularattraction der Metallionen. Diese Reihe der c_m muss unabhängig sein von der Natur der benutzten Salze, und die Verhältnisse der so erhaltenen c_m unabhängig von der Natur der beiden Lösungsmittel, welche wir für die Untersuchung zu Grunde legten. Ferner muss verlangt werden, dass c_m unabhängig von der elektrischen Ladung (Wertigkeit), in welcher ein Ion auftritt, sich herausstelle. Ist dies der Fall, so ist die oben gemachte Voraussetzung richtig, dass die Molecularkräfte nicht auf die elektrischen Ladungen der Ionen wirken.

Will man den Wert der Grössen c_m wenigstens angenähert absolut bestimmen, so kann man dies, indem man die Grösse k angenähert für die beiden Lösungsmittel aus den Resultaten der oben angeführten Abhandlung entnimmt, indem man die Formel $c = \sum c_a$ anwendet. Freilich ist hier zu bemerken, dass sich gerade für die als Lösungsmittel am meisten naheliegenden Flüssigkeiten, Wasser und Alkohol, die Gültigkeit

des Attractionsgesetzes aus den Erscheinungen der Capillarität, Verdampfung und Compressibilität nicht hat darthun lassen.

Es lässt sich auf Grund unseres Ergebnisses aber ebenso gut eine Erforschung der Constanten c_i von Lösungsmitteln gründen, indem man der Untersuchung zwei Metallionen zu Grunde legt und das Lösungsmittel variiren lässt, sodass nun die Grösse

$$\frac{2}{E} \left\{ \left(\frac{c_m n_m}{n} \right)_s - \left(\frac{c_m n_m}{n} \right)_i \right\}$$

als constant zu betrachten ist. Indem man auch Mischungen als Lösungsmittel zulässt, kann so die Untersuchung auf alle elektrisch nicht leitenden Flüssigkeiten ausgedehnt werden. Es lassen sich aus solchen Versuchen relative Werte für die Grössen c_a herausrechnen, welche den die Flüssigkeitsmoleküle bildenden Atomen zukommen. Auch hier bietet sich eine Fülle von Prüfungen für die Theorie, indem die c_a beliebig überbestimmt werden können. Ebenso muss das Resultat unabhängig sein von der Wahl der Metallionen.

§ 7. Berechnung von $(\pi_2 - \pi_1)$.

Wir haben nun noch den Diffusionsvorgang im Raume V genauer zu studiren. Die variablen Grössen seien nur von z abhängig, wobei die z -Axe des von uns gewählten cartesischen Coordinatensystems mit der Richtung der Axe unseres Gefässes zusammenfalle. $v_{m_1}, v_{s_1}, v_{m_2}, v_{s_2}$ seien die von z abhängigen Concentrationen (Grammäquivalente pro Volumeneinheit) der vier Ionengattungen, $\varepsilon_{m_1} E, -\varepsilon_{s_1} E, \varepsilon_{m_2} E, -\varepsilon_{s_2} E$ die elektrischen Ladungen, welche dieselben tragen; π sei das elektrische Potential. Da nirgends beträchtliche elektrische Ladungen auftreten, so ist für alle z nahezu:

$$(a) \quad v_{m_1} \varepsilon_{m_1} - v_{s_1} \varepsilon_{s_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2} - v_{s_2} \varepsilon_{s_2} = 0.$$

Ausserdem erhalten wir für jede Ionenart eine Gleichung, welche ausdrückt, dass die Vermehrung der Zahl der in einem Volumenelement befindlichen Ionen bestimmter Gattung pro Zeiteinheit gleich ist der Differenz der in dieser Zeit ins Volumenelement eintretenden und der in derselben Zeit aus ihm austretenden Moleküle:

$$(\beta) \quad \left\{ \begin{array}{l} v_{m_1} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left\{ R T \frac{\partial v_{m_1}}{\partial z} + \varepsilon_{m_1} v_{m_1} E \frac{\partial \pi}{\partial z} \right\} = \frac{\partial v_{m_1}}{\partial t}, \\ v_{s_1} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left\{ R T \frac{\partial v_{s_1}}{\partial z} - \varepsilon_{s_1} v_{s_1} E \frac{\partial \pi}{\partial z} \right\} = \frac{\partial v_{s_1}}{\partial t}, \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \end{array} \right.$$

wobei v mit dem betreffenden Index die constante Geschwindigkeit bedeutet, welche die mechanische Krafteinheit dem Grammäquivalent des betreffenden Ions in der Lösung erteilt.

Diese vier Gleichungen bestimmen im Verein mit den Grenzbedingungen den stattfindenden Vorgang vollständig, da sie für jeden Zeitmoment die fünf Grössen

$$\frac{\partial \pi}{\partial t}, \quad \frac{\partial v_{m_1}}{\partial t}, \quad \dots, \quad \frac{\partial v_{s_1}}{\partial t}$$

in eindeutiger Weise zu berechnen gestatten. Die allgemeine Behandlung des Problemes wäre aber mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, zumal Gleichungen (β) nicht linear in den Unbekannten sind. Uns kommt es aber nur auf die Bestimmung von $\pi_2 - \pi_1$ an. Wir multiplicieren daher die Gleichungen (β) der Reihe nach mit $\varepsilon_{m_1}, -\varepsilon_{s_1}, \varepsilon_{m_2}, -\varepsilon_{s_2}$ und erhalten mit Rücksicht auf (α)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0,$$

wobei

$$\begin{aligned} \varphi = R T \left\{ v_{m_1} \varepsilon_{m_1} \frac{\partial v_{m_1}}{\partial z} - v_{s_1} \varepsilon_{s_1} \frac{\partial v_{s_1}}{\partial z} + \dots \right\} \\ + \{ v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 v_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 v_{s_1} + \dots \} \frac{\partial \pi}{\partial z}. \end{aligned}$$

Durch Integration dieser Gleichung nach z ergiebt sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass überall, wo keine Diffusion stattfindet,

$$\frac{\partial v_{m_1}}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_{s_1}}{\partial z}, \quad \dots, \quad \frac{\partial \pi}{\partial z}$$

verschwinden:

$$\varphi = 0.$$

Da die Zeit als constant zu betrachten ist, lässt sich schreiben:

$$d\pi = - \frac{R T \{ v_{m_1} \varepsilon_{m_1} d\nu_{m_1} - v_{s_1} \varepsilon_{s_1} d\nu_{s_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2} d\nu_{m_2} - v_{s_2} \varepsilon_{s_2} d\nu_{s_2} \}}{v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 \nu_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 \nu_{s_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2}^2 \nu_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}^2 \nu_{s_2}}.$$

Der Ausdruck rechts ist im allgemeinen kein vollständiges Differential, was bedeutet, dass $d\pi$ nicht nur durch die an den diffusionslosen Bereichen herrschenden Concentrationen, sondern auch durch den Charakter des Diffusionsvorganges bestimmt wird. Es gelingt indessen durch einen Kunstgriff in der Anordnung, die Integration zu ermöglichen.

Wir denken uns den Raum V in drei Teile, Raum (1), Raum (2) und Raum (3) eingeteilt und dieselben vor Beginn des Experimentes durch zwei Scheidewände voneinander getrennt. (1) communicire mit I, (3) mit II, in (2) seien beide Salze gleichzeitig gelöst, mit genau denselben Concentrationen wie in I bez. II. Vor Beginn des Experimentes befindet sich also in I und (1) nur das erste, in II und (3) nur das zweite Salz in Lösung, in (2) eine Mischung beider. Die Concentration ist dabei allenthalben constant. Bei Beginn des Experimentes werden die Scheidewände weggenommen und gleich darauf die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gemessen. Für diese Zeit ist aber die Integration über die diffundirenden Schichten möglich, da in der ersten diffundirenden Schicht ν_{m_1} und ν_{s_1} , in der zweiten ν_{m_2} und ν_{s_2} constant sind. Die Integration liefert:

$$\pi_2 - \pi_1 = R T \left\{ \frac{v_{m_1} - v_{s_1}}{v_{m_1} \varepsilon_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}} \lg \left[1 + \frac{v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 \nu_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 \nu_{s_1}}{v_{m_2} \varepsilon_{m_2}^2 \nu_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}^2 \nu_{s_2}} \right] \right. \\ \left. - \frac{v_{m_2} - v_{s_2}}{v_{m_2} \varepsilon_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}} \lg \left[1 + \frac{v_{m_2} \varepsilon_{m_2}^2 \nu_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}^2 \nu_{s_2}}{v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 \nu_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 \nu_{s_1}} \right] \right\}.$$

Eine Vereinfachung der Methode lässt sich erzielen, wenn es möglich ist, in I und II gleiches Säureion von gleicher Concentration zu wählen. Verbindet man nämlich in diesem Falle Raum I mit Raum II direct, so ist für den Anfang des Diffusionsvorganges zu setzen:

$$\frac{\partial (\nu_{s_1} + \nu_{s_2})}{\partial z} = 0; \quad \nu_{s_1} + \nu_{s_2} = \text{const.}$$

Ebenso ist nach Voraussetzung:

$$\varepsilon_{s_1} = \varepsilon_{s_2} = \varepsilon_s \quad \text{und} \quad v_{s_1} = v_{s_2} = v_s.$$

Gleichung (1) geht dann über in

$$(1') \quad v_{m_1} \varepsilon_{m_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2} - v_s \varepsilon_s = 0.$$

Von den Gleichungen (2) bleibt die erste und dritte unverändert bestehen, aus der zweiten und vierten ergibt sich durch Addition:

$$v_s \frac{\partial}{\partial x} \left\{ R T \frac{\partial v_s}{\partial x} - \varepsilon_s v_s E \frac{\partial \pi}{\partial x} \right\} = \frac{\partial v_s}{\partial t}.$$

Eliminirt man aus den so veränderten Gleichungen (2) vermittelst der Gleichung (1') die Ableitungen nach der Zeit, so erhält man wie vorhin einen Ausdruck für $d\pi$, welcher ein vollständiges Differential ist. Durch Integration desselben erhält man:

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{R T}{E} \frac{v_{m_2} - v_{m_1}}{v_{m_2} \varepsilon_2 - v_{m_1} \varepsilon_1} \lg \frac{\varepsilon_{m_2}^2 v_{m_2} v_{m_2} + \varepsilon_s^2 v_s v_s}{\varepsilon_{m_1}^2 v_{m_1} v_{m_1} + \varepsilon_s^2 v_s v_s},$$

wobei sich jetzt die Zahlenindices auf die Integrationsgrenzen beziehen. Infolge der Beziehung

$$\varepsilon_{m_1} v_{m_1} = \varepsilon_s v_s = \varepsilon_{m_2} v_{m_2}$$

erhalten wir noch einfacher

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{R T}{E} \frac{v_{m_2} - v_{m_1}}{v_{m_2} \varepsilon_2 - v_{m_1} \varepsilon_1} \lg \frac{\varepsilon_{m_2} v_{m_2} + \varepsilon_s v_s}{\varepsilon_{m_1} v_{m_1} + \varepsilon_s v_s}.$$

Zum Schlusse empfinde ich noch das Bedürfnis, mich zu entschuldigen, dass ich hier nur einen dürftigen Plan für eine mühevolle Untersuchung entwerfe, ohne selbst zur experimentellen Lösung etwas beizutragen; ich bin jedoch dazu nicht in der Lage. Doch hat diese Arbeit ihr Ziel erreicht, wenn sie einen Forscher veranlasst, das Problem der Molecularkräfte von dieser Seite her in Angriff zu nehmen.

Bern, April 1902.

(Eingegangen 30. April 1902.)

6. *Der Ionenstoss als Ionisator in neueren Versuchen; von J. Stark.*

1. *Einleitung.* — Die Ionisirung eines neutralen Gasteilchens, d. h. die Trennung zweier in ihm enthaltenen Ionen bedeutet eine Änderung der Lage der an ihnen haftenden Ladungen und ist somit mit einer Schaffung potentieller Energie verbunden, der Ionenergie. Zum Zweck der Ionisirung muss darum Energie aufgewendet werden. Diese Energie kann dem Gase erstens von secundären Ionisatoren wie Röntgen-, Becquerel-, ultravioletten Strahlen, hoher Temperatur zugeführt werden; entsprechend der dadurch entstehenden Ionisation (Zahl der positiven oder negativen Ionen in der Volumeneinheit) kann ein Strom durch das Gas gesandt werden; insofern dieser Strom die Ionisation, welche ihm seine Existenz möglich macht, einer secundären, von ihm unabhängigen Wirkung verdankt, heisst er unselbständige. Zweitens kann die zur Ionisirung notwendige Arbeit der Energie des elektrischen Feldes selbst, der elektrischen Spannung entnommen werden; dies geschieht, indem bereits vorhandene Ionen eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen, dabei Energie an sich ansammeln und dann mit dieser durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen in freie Ionen zerlegen; in diesem Falle schafft sich der elektrische Strom vermittelst seiner Spannung und seiner Ionen selbst seine Ionisation, er kann unabhängig von einem secundären Ionisator bestehen und heisst darum selbständig.

Der Spitzens-, Büschel-, Glimm- und Bogenstrom sind selbständige elektrische Strömungen durch ein Gas. In ihnen ist als Ionisator in verschiedenen Partien der Ionenstoss thätig. Es sind folgende verschiedene Fälle von Ionisirung durch Ionenstoss möglich: Die ungeschichtete und geschichtete Innenionisirung, die zweifache Grenzionisirung an der Kathode und Anode und die einfache Grenzionisirung an der Anode. Diese Dinge wurden bereits ausführlich behandelt in einer früheren Mitteilung (Ann. d. Phys. 7. p. 919. 1902). Im Nachstehenden ist die Kenntnis derselben vorausgesetzt; es sei ledig-

lich Folgendes kurz wiederholt. Ionisierungsspannung ist die Spannungsdifferenz, welche ein Ion frei durchlaufen muss, um die zur Ionisierung notwendige kinetische Energie zu gewinnen. Sowohl das positive wie das negative Ion können durch ihren Stoss als Ionisatoren wirken, doch ist der Wirkungsgrad des negativen ungefähr zehnmal grösser als derjenige des positiven; die Ionisierungsspannung des positiven Ions gegen Platin in Luft beträgt 340 Volt, diejenige des negativen im Luftinnern etwa 50 Volt.

In der angeführten Mitteilung ist die Theorie der Ionisierung durch Ionenstoss zunächst angewendet auf die selbständigen Strömungen. Nun giebt es zwischen der rein unselbständigen und der selbständigen Strömung noch eine Spielart, das ist die gemischt unselbständige Strömung. In dieser tritt neben einem secundären Ionisator noch der Ionenstoss auf, indes nur der Stoss der positiven oder nur derjenige der negativen Ionen; die Strömung erlischt auch in diesem Falle, sowie der secundäre Ionisator zu wirken aufhört.

Ueber die gemischt unselbständige Strömung sind nun in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten Versuche veröffentlicht worden. Einerseits sind sie theoretisch nicht genügend gedeutet worden, andererseits dürfen sie eine hervorragende Bedeutung beanspruchen. Aus diesen Gründen sollen sie in der vorliegenden Mitteilung eine theoretische Würdigung erfahren. Zunächst sei indes die gemischt unselbständige Strömung allgemein näher charakterisiert.

2. *Elektrodenspannung und Stromstärke in der gemischt unselbständigen Strömung.* — Ein Gas, das zwischen zwei Elektroden gefasst ist, erhalte secundär Ionen zugeführt, beispielsweise indem es gleichmässig durch sein ganzes Volumen von Röntgenstrahlen ionisiert wird, oder indem es von der Oberfläche einer Elektrode weg durch ultraviolette Belichtung oder durch starke Erhitzung derselben Ionen gewinnt. Die Spannungsdifferenz der Elektroden sei erst klein, dann werde sie langsam erhöht. Der elektrische Strom, welcher durch das secundär ionisierte Gas fliesst, schlägt in der Zeiteinheit an den Elektroden aus dem Gas eine Zahl von Ionen nieder, welche proportional ist seiner Stärke. Gleichzeitig werden secundär wieder Ionen neu dem Gase zugeführt. Solange nun die Zahl

der secundär erzeugten Ionen gross ist im Vergleich zu der Zahl der in gleicher Zeit vom Strome verzehrten Ionen, solange ist die Ionisation im Gase nahezu constant und unabhängig von der Stromstärke. Diese wächst darum im Anfang proportional mit der Elektrodenspannung. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke erniedrigt der Strom durch seine elektrolytische Wirkung die Ionisation und damit die Leitfähigkeit, er nimmt darum dann langsamer zu als die Elektrodenspannung. Und verzehrt schliesslich der Strom in der Zeiteinheit ebenso viele Ionen, als secundär neu erzeugt werden, so kann er nicht mehr weiter wachsen, seine Stärke wird gesättigt oder unabhängig von der Elektrodenspannung. Dies ist eine bekannte Erscheinung.

Wie man leicht versteht, *wird unter sonst gleichen Umständen die Sättigungsstromstärke erst bei einer um so grösseren Elektrodenspannung erreicht, je grösser die Zahl der Ionen ist, welche dem Gase secundär in der Zeiteinheit zugeführt werden.*

Erhöht man nach Erreichung der Sättigungsstromstärke die Elektrodenspannung noch weiter, so kommt man zu einem Wert derselben, von dem ab die Stromstärke wieder zu wachsen beginnt. Dies erklärt sich daraus, dass nunmehr neben dem bis dahin wirksamen Ionisator von Ionen noch eine andere Quelle Ionen im Gas liefert. Und diese zweite Quelle ist der Stoss bewegter Ionen. *Wenn nämlich bei der gesteigerten Elektrodenspannung schliesslich irgendwo im Gas auf die freie Weglänge der Ionen ihre Ionisierungsspannung zu liegen kommt, so ionisiren diese am Ende ihrer freien Weglänge durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen; zusammen mit der Ionisation vermag dann wieder die Stromstärke zu steigen. Mit dem Eintritt der Ionisierung durch Ionenstoss geht die rein unselbständige Strömung in die gemischt unselbständige über; der Gang der Curve, welche die Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke darstellt, ist für diesen Fall aus Fig. 1 zu ersehen.*

Die rein unselbständige Strömung geht bei einer um so kleineren Elektrodenspannung in die gemischt unselbständige über, je grösser unter sonst gleichen Umständen die mittlere freie Weglänge der Ionen, also je kleiner der Gasdruck ist oder je grösser an einer Stelle im Gas dank der besonderen Versuchsanordnung

der Spannungsabfall ist. Ferner ist auch leicht folgender Satz zu verstehen. *Die rein unselbständige Strömung geht nicht immer durch die Phase der Sättigung der Stromstärke in die gemischt unselbständige Strömung über*; Sättigung der Stromstärke ist nämlich dann nicht zu beobachten, wenn irgendwo im Gas der Spannungsabfall auf der freien Weglänge von Ionen gleich der Ionisierungsspannung derselben geworden ist, bevor die Elektrodenspannung gross genug geworden ist, um Sättigung herbeizuführen. Dieser Fall tritt offenbar leicht dann ein, wenn die freien Weglängen der Ionen sehr gross sind oder die secundäre Ionisation einen beträchtlichen Wert besitzt.

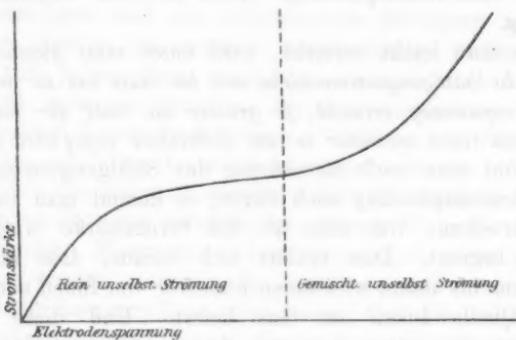


Fig. 1.

Es ist noch ein Wort zu sagen über den Unterschied zwischen der gemischt unselbständigen und der selbständigen Strömung. In der gemischt unselbständigen Strömung sind neben dem secundären Ionisator nur die Ionen des einen Vorzeichens durch ihren Stoss als Ionisator wirksam, *sie erlischt darum zusammen mit der secundären Ionisation*; denn durch die elektrische Strömung werden nach deren Erlöschen die ionisirenden Ionen in kurzer Zeit aufgezehrt, indem sie gegen die Elektrode wandern und den Gasraum hinter sich frei von gleichnamigen ionisierungsfähigen Ionen zurücklassen. *In den selbständigen Strömungen (Spitzen-, Büschel-, Glimmstrom) sind die Ionen der beiden Vorzeichen als Ionisatoren wirksam; die Ionisierungspartei, in welcher die positiven Ionen ionisirend wirken, liefert die negativen Ionen für diejenige Partie, in welcher die*

negativen Ionen das Gas durch ihren Stoss ionisiren und umgekehrt.

3. Bestimmung der Ionisirungsspannung mittels der gemischt unselbständigen Strömung. — In der erwähnten Abhandlung wurde dargelegt, dass die auf einer positiven Schichtlänge liegende Spannungsdifferenz eine obere Grenze der Ionisirungsspannung der negativen Ionen im Gasinnern (in Luft 50, in Stickstoff 45, in Wasserstoff 33 Volt) ist, dass ferner der normale Kathodenfall die Ionisirungsspannung der positiven Ionen gegen das Kathodenmetall darstellt. Die gemischt unselbständige Strömung eröffnet nun einen anderen Weg zur Bestimmung von Ionisirungsspannungen. Dies sei zunächst an einem einfachen speciellen Falle klar gemacht; in ihm treten lediglich die negativen Ionen als Ionisatoren auf.

Ein Gas sei zwischen zwei parallele Plattenelektroden (Messingdrahnetz und Zinkplatte) gefasst; deren Abstand sei zunächst ziemlich gross, die negative Elektrode (Zinkplatte) werde mit ultraviolettem Licht von constanter Intensität bestrahlt. Dieses macht dann aus der Metallocberfläche in den Gasraum negative Ionen (Elektronen) frei. Von dem nahezu räumlich constanten Spannungsgefälle werden diese negativen Ionen in Bewegung gesetzt und an die Anode geführt. Die Elektrodenspannung sei erst klein; man hat dann lediglich negative Ionen im Gas und eine rein unselbständige Strömung. Mit wachsender Elektrodenspannung wächst die Stromstärke erst proportional mit ihr, dann langsamer und wird schliesslich unter geeigneten Verhältnissen constant oder gesättigt (vgl. Fig. 1); bei weiterer Steigerung der Elektrodenspannung beginnt aber bei einem bestimmten Wert derselben die Stromstärke wieder zu steigen. Von diesem Grenzwert der Elektrodenspannung ab erfolgt nämlich Ionisirung durch Ionenstoss von seiten der negativen Elektronionen. Diese durchlaufen, von der Oberfläche der Kathode an gerechnet, auf ihrer freien Weglänge eine Spannungsdifferenz frei; einige von ihnen besitzen durch Zufall eine besonders grosse freie Weglänge, eine grössere als die mittlere; diese durchlaufen darum auch eine grössere Spannungsdifferenz frei; indem diese grösser wird als ihre Ionisirungsspannung, haben sie an sich so viel Energie angesammelt, dass sie am Ende ihrer freien Weglänge neutrale Gasteilchen durch ihren

Stoss zu ionisiren vermögen. Es sind nun zwei Fälle möglich. Erstens kann das Ende der freien Weglänge jener wenigen negativen Elektronionen gerade in der an der Oberfläche der Anode sitzenden Gasschicht liegen. In diesem Falle ist die Ionisierungsspannung offenbar gleich der ganzen Elektrodenspannung; *die Ionisirung ist eine einfache Grenzionisirung an der Anode*. Zweitens kann bei grösserem Elektrodenabstand das Ende der freien Weglänge der ionisirenden negativen Elektronionen im Gasinnern liegen; in diesem Falle ist die frei durchlaufene Spannungsdifferenz (Ionisierungsspannung) kleiner als die ganze Elektrodenspannung, es hat Innenionisirung statt.

Es ist das grosse Verdienst von J. S. Townsend¹⁾, zuerst die Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stärke einer gemischt unselbständigen Strömung unter dem Gesichtspunkt der Ionisirung durch Ionenstoss verfolgt und darauf hingewiesen zu haben, dass sich bei seiner speciellen Versuchsanordnung aus der Elektrodenspannung die Ionisierungsspannung der negativen Ionen finden lässt. Dass Townsend für diese einen zu niedrigen Wert aus seinen Versuchen herausrechnet, schmälerst sein Verdienst nicht.

Ist das Gefälle zwischen den Elektroden räumlich constant (parallele Plattenelektroden) und sind im Gas sowohl positive wie negative Ionen vorhanden, indem das Gas beispielsweise durch Röntgenstrahlen ionisiert wird, so sind bei der Verwandlung der rein in die gemischt unselbständige Strömung lediglich die negativen Ionen als Ionisatoren wirksam, da sie eine viel kleinere Ionisierungsspannung als die positiven Ionen besitzen. Dies war in der Versuchsanordnung Townsend's der Fall; hierauf wurde in der erwähnten Mitteilung bereits hingewiesen.

Wie man unschwer sieht, gelten allgemein folgende Sätze. *Der Grenzwert der Elektrodenspannung zwischen einer rein und einer gemischt unselbständigen Strömung stellt eine obere Grenze der Ionisierungsspannung der im speciellen Falle wirksamen Ionen dar; der kleinste Betrag jenes Grenzwertes ist gleich der Ionisierungsspannung und zwar nicht gegen das Gasinnere, sondern gegen das betreffende Elektrodenmetall.* Verringert man bei

1) J. S. Townsend, Nature 62, p. 340. 1900; Phil. Mag. (6) 1, p. 198. 1901.

constantem Gasdruck allmählich den Abstand der Elektroden unter sonst constanten Verhältnissen, so ergiebt sich jene Grenzspannung immer kleiner und hat ihren kleinsten Wert, die Ionisirungsspannung, dann erreicht, wenn die freie Weglänge einiger ionisirend wirkender Ionen gleich dem Elektrodenabstand geworden ist. Verringert man bei sonst constanten Verhältnissen den Gasdruck, vergrössert also die freie Weglänge der Ionen, so nimmt jener Grenzwert der Elektrodenspannung ebenfalls ab mit dem Gasdruck und erreicht seinen kleinsten Wert ebenfalls dann, wenn die freie Weglänge einiger ionisirender Ionen von Elektrode zu Elektrode reicht.

4. Versuche von Stoletoff und Lenard. — Stoletoff¹⁾ hat mittels der oben speciell ins Auge gefasste Versuchsanordnung

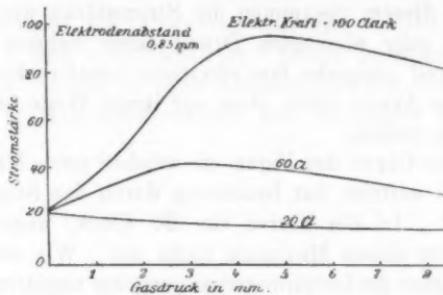


Fig. 2.

(negative Zinkplatte durch positives Drahtnetz [Silbergitter] hindurch belichtet) den Zusammenhang zwischen der Stärke und der Elektrodenspannung des lichtelektrischen Stromes bei variablem Elektrodenabstand und variabler Gasdichte studirt. Ohne dass er es sich bewusst werden konnte, war in einem Teil seiner Versuche bereits der Stoss der negativen Ionen als Ionisator wirksam. Townsend hat hierauf bereits aufmerksam gemacht und seine Resultate zum Teil in diesem Sinne erklärt. Hier soll gezeigt werden, wie Stoletoff's Versuche bereits eine obere und untere Grenze für die Ionisirungsspannung der negativen Elektronionen in Luft gegen Silber enthalten.

Die vorstehende Curve Fig. 2 (nach Stoletoff) zeigt den Zusammenhang zwischen Stärke des lichtelektrischen

1) A. Stoletoff, Journ. de Phys. (2) 9. p. 468. 1890.

Stromes und Gasdruck bei constantem Elektrodenabstand und bei verschiedenen Elektrodenspannungen (ausgedrückt in Clark). Gemäss der Curve für 60 Clark beispielsweise nimmt die Stromstärke mit abnehmendem Gasdruck erst bis zu einem Maximum zu. In diesem Intervall des Druckes ist die Strömung bereits gemischt unselbständige; im Maximum der Stromstärke ist die Zahl der durch den Ionenstoss erzeugten Ionen ebenfalls im Maximum. Bei weiter sinkendem Druck nimmt diese Zahl wieder ab; infolge des verminderten Druckes erreicht nämlich eine Anzahl negativer Elektronionen die Anode und giebt an diese ihre Energie ab, ohne auf ihrem Wege ein neutrales Molekül getroffen und durch ihren Stoss ionisiert zu haben. Dies ist um so mehr der Fall, je weiter der Druck erniedrigt wird; darum nimmt mit diesem zusammen die Stromstärke wieder ab und nimmt bei sehr niedrigem Druck einen nahezu constanten Wert an, weil nunmehr fast sämtliche negative Ionen von der Kathode zur Anode eilen, ohne auf ihrem Wege neutrale Gasmoleküle zu treffen.

In jeder Curve der Figur, in welcher jenes Maximum der Stromstärke auftritt, hat Ionisirung durch den Stoss negativer Ionen statt. In der Curve für 20 Clark, ungefähr gleich 30 Volt, tritt dieses Maximum nicht auf. Wir dürfen darum schliessen, dass die Ionisirungsspannung der negativen Elektronionen in Luft gegen Silber grösser ist als 30 Volt, und zwar ist sie nur wenig grösser, wie die Curven vermuten lassen.

In neuester Zeit erhielten die Versuche von Stoletow eine Erweiterung durch Lenard.¹⁾ Dieser untersuchte in sehr weiten Grenzen die Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stärke des lichtelektrischen Stromes bei verschiedenen Drucken. Wie aus der Tabelle I Lenards (l. c.) zu ersehen ist, trat auch in seinen Versuchen der Ionenstoss als Ionisator auf. Bei sehr niedrigem Druck erhielt Lenard den in der Fig. 3 graphisch dargestellten Zusammenhang zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke; da in diesem Falle fast alle negativen Elektronionen von der Kathode zur Anode wandern, ohne auf ihrem Weg ein neutrales Gasteilchen zu treffen und

1) Ph. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 108. p. 1649. 1899; Ann. d. Phys. 2. p. 359. 1900.

zu ionisiren, so vermag sich die rein unselbständige Strömung nicht mehr in eine gemischt unselbständige zu verwandeln; ihre Stromstärke erreicht bei 120 Volt den Sättigungswert und behält ihn nach Lenard's Messungen bis 45000 Volt bei.

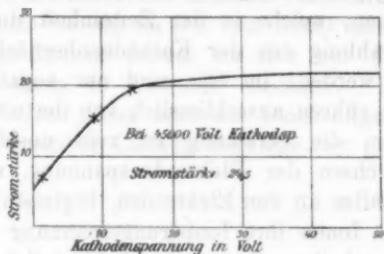


Fig. 3.

5. Versuche von Kreusler und von v. Schweidler. — Kreusler¹⁾ und v. Schweidler²⁾ haben die Stärke des lichtelektrischen Stromes in ihrer Abhängigkeit von der Elektrodenspannung bei Atmosphärendruck und constanter Bestrahlungs-

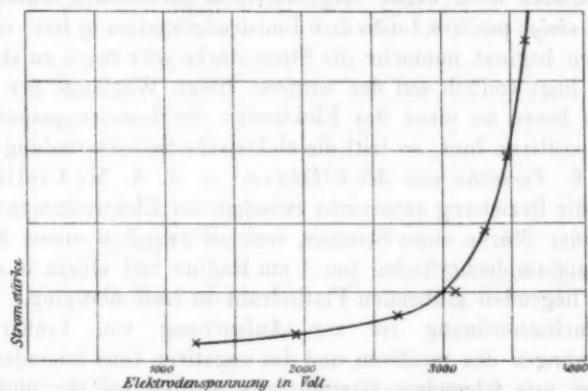


Fig. 4.

intensität untersucht. Sie fanden beide Folgendes. Bei kleiner Elektrodenspannung ist die Stärke nahezu constant, bei grösserer Elektrodenspannung wächst sie erst langsam mit ihr, bei Annäherung an die Funkenspannung sehr rasch; dies zeigt die vorstehende Curve (Fig. 4 nach Kreusler).

1) H. Kreusler, Ann. d. Phys. 6. p. 398. 1901.

2) E. v. Schweidler, Wien. Ber. 108. p. 273 u. 899. 1899.

Der experimentelle Befund von Kreusler und v. Schweidler ist theoretisch folgendermaassen zu deuten. Während der Constanz der Stromstärke bei kleiner Elektrodenspannung ist jene gesättigt, der Strom verzehrt in der Zeiteinheit alle negativen Ionen, welche in der Zeiteinheit durch die ultraviolette Bestrahlung aus der Kathodenoberfläche in das Gas frei gemacht werden; im Gas sind nur negative Ionen vorhanden, diese röhren ausschliesslich von der ultravioletten Bestrahlung her; die Strömung ist rein unselbständige. Bei weiterem Wachsen der Elektrodenspannung, und somit des Spannungsabfalles an den Elektroden, beginnen hier mehr und mehr negative Ionen ihre Ionisirungsspannung frei zu durchlaufen und durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen zu ionisiren; die unselbständige Strömung wird gemischt; neben die durch Bestrahlung aus der Kathode gewonnenen negativen Ionen treten im Gas noch andere, sowohl positive wie negative vom Ionenstoss erzeugte Ionen. Wird der Spannungsabfall an den Elektroden noch weiter vergrössert, so durchlaufen schliesslich auch *einige* positive Ionen ihre Ionisirungsspannung frei; infolge dessen beginnt nunmehr die Stromstärke sehr rasch zu steigen. Und liegt endlich auf der *mittleren* freien Weglänge der positiven Ionen an einer der Elektroden die Ionisirungsspannung des positiven Ions, so tritt die elektrische Selbstentladung¹⁾ ein.

6. *Versuche von Mc Clelland.* — J. A. Mc Clelland²⁾ hat die Beziehung untersucht zwischen der Elektrodenspannung und der Stärke eines Stromes, welcher zwischen einem kalten Aluminiumblechzylinder von 1 cm Radius und einem in seiner Axe liegenden glühenden Platindraht in Luft überging. Diese Versuchsanordnung ist zur Aufsuchung von Ionisirungsspannungen des positiven und des negativen Ions besonders geeignet aus folgendem Grunde. Es werden bei ihr nicht im Gasinnern, sondern lediglich an der Oberfläche des glühenden Drahtes Ionen erzeugt; und zwar überwiegen hier bis zur Rotglut an Zahl die positiven Ionen, zwischen Hellrot- und Weissglut sind dagegen die positiven und negativen Ionen angenähert in gleicher Zahl vorhanden. Stellt man nun zwischen

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 919. 1902.

2) J. A. Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. p. 296. 1901.

Draht und Cylinder eine Spannungsdifferenz her, so werden die Ionen des einen Vorzeichens aus der ionisierten Oberflächenschicht auf einer sehr kurzen Wegstrecke an den Platin-draht getrieben, die Ionen des anderen Vorzeichens durchreilen dagegen die ganze Strecke im Gas vom Draht bis zum Cylinder. Als Ionisatoren können darum im Gas nur die Ionen des zweiten Vorzeichens in Betracht kommen. Bei negativer Ladung des Drahtes kann man die Ionisierungsspannung der negativen, bei positiver Ladung diejenige der positiven Ionen

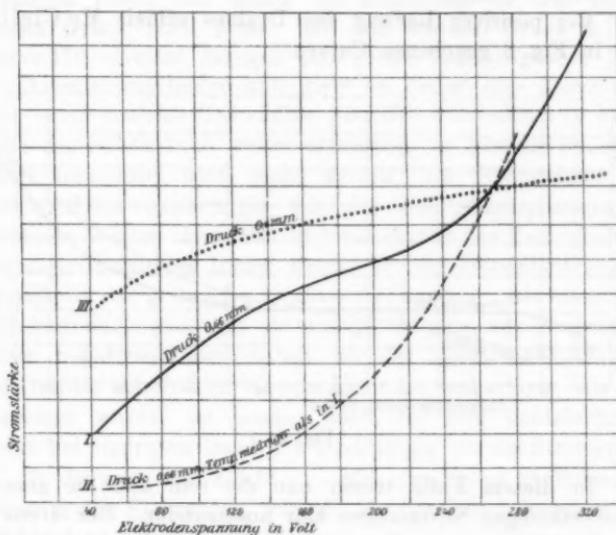


Fig. 5.

aufzusuchen, beidesmal, indem man den Grenzwert der Elektrodenspannung zwischen der rein und der gemischt unselbständigen Strömung ermittelt.

Der experimentelle Befund Mc Clelland's bei negativer Ladung des Drahtes ist in Curven in der vorstehenden Fig. 5 eingetragen. Die Einheit der Stromstärke ist willkürlich und von Curve zu Curve verschieden.

Bei Curve I sieht Mc Clelland in dem Wendepunkt eine Andeutung des Zustandes der Sättigung und folgert darum,

dass bei dem zugehörigen Wert der Elektrodenspannung die Ionisirung durch den Stoss der negativen Ionen beginne. Indes hat die Ionisirung durch die negativen Ionen in Wirklichkeit schon bei viel niedrigerer Elektrodenspannung statt, wie Curve II und III ersehen lassen; nach Curve II liegt die Ionisirungsspannung der negativen Ionen in Luft gegen Aluminium etwas unter 40 Volt. In keiner der drei Curven ist die schwache, rein unselbständige Strömung zur Beobachtung gekommen; woher der Wendepunkt der Curve I röhrt, vermag ich nicht zu sagen.

Bei positiver Ladung des Drahtes erhielt Mc Clelland die in Fig. 6 gegebenen Curven.

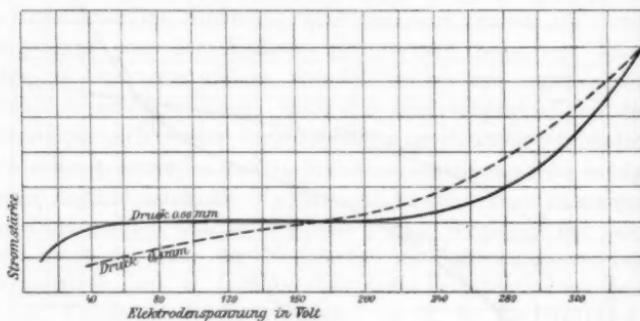


Fig. 6.

In diesem Falle treten nun die rein und die gemischt unselbständigen Strömungen klar auseinander. Der Grenzwert der Elektrodenspannung zwischen beiden liegt etwa bei 240 Volt. Diesen Wert haben wir als den ungefähren Wert der Ionisirungsspannung des positiven Ions in Luft gegen Aluminium zu betrachten. Dazu sei bemerkt, dass sich in einem Falle¹⁾ der normale Kathodenfall in Luft an Aluminium zu 240 Volt ergab.

Gegen die Reinheit der Versuche Mc Clelland's bei positiver Drahtladung könnte man den Einwand machen, dass durch die Bestrahlung des Aluminiumcylinders aus dessen

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3. p. 88. 1902.

Oberfläche negative Elektronionen frei werden und dann auf ihrer Wanderung nach dem Platindraht das Gas durch ihren Stoss ionisiren. Indes ist nach meiner Schätzung die Zahl dieser negativen Ionen sehr gering; dazu ist der vor ihnen von dem Cylinder weg selbst auf grosser Strecke durchlaufene Spannungsabfall klein.

Erklärt sei noch der verschieden starke Anstieg der Curven II und III in Fig. 5. Bei Curve II beträgt der Gasdruck $\frac{2}{3}$ mm, die Absorption der kinetischen Energie der negativen Ionen und damit die Ionisirung im Gas ist bei diesem Druck noch gross; bei dem kleinen Druck 0,1 mm (Curve III) erreicht dagegen eine grosse Zahl negativer Ionen den Aluminiumcylinder und giebt an diesen ihre Energie ab, ohne zuvor neutrale Gasteilchen getroffen und ionisirt zu haben. Wird der Druck noch weiter erniedrigt, so tritt die Ionisirung durch Ionenstoss noch mehr zurück, die Stromstärke wird dann nahezu unabhängig von der Elektrodenspannung bei grösseren Werten derselben und verzehrt in der Zeiteinheit nur diejenigen negativen Ionen, welche in der Zeiteinheit aus der Oberfläche des glühenden Drahtes frei werden. Als eine, wenn vielleicht auch nicht als die einzige Ursache des Freiwerdens dieser negativen Ionen haben wir die intensive Bestrahlung des Drahtes durch sein eigenes Licht zu betrachten; wie oben dargelegt wurde, ist analog auch der rein lichtelektrische Strom bei niedrigem Gasdruck unabhängig von der Stromstärke.

7. *Versuche von Kirkby.* — Mit einer ganz ähnlichen Anordnung der Elektroden, wie sie Mc Clelland benutzte, hat Kirkby¹⁾ die Ionisirung durch den Stoss positiver und negativer Ionen untersucht. Er ionisirte das ganze Gasvolumen zwischen Draht und Cylinder mit Röntgenstrahlen; dadurch ergaben sich verwickeltere Verhältnisse. Da sie bereits von Townsend und Kirkby theoretisch analysirt wurden, so ist es nicht nötig, hier darauf näher einzugehen; nur auf folgende zwei Dinge sei hingewiesen.

Als Grenzspannungen zwischen der rein und der gemischt unselbständigen Strömung giebt Kirkby folgende Zahlen an:

1) P. J. Kirkby, Phil. Mag. (6) 3. p. 212. 1902.

Druck in mm	Grenzspannungen in Volt	
	Obere Grenze	Untere Grenze
6,8	102	51
3,53	70	35
2,14	57	28
1,74	52	26
1,2	45	22
0,958	42	21
0,88	40	20
0,678	37	18
0,82	31	15
0,247	28	14
0,142	25	12

Kirkby sagt an einer Stelle: „Die positiven Ionen scheinen nicht dieselbe Wirkung (Ionisirung durch Stoss) hervorzubringen“; an einer anderen Stelle vermutet er indes eine solche Wirkung. Ich möchte dazu bemerken, dass seine Versuche den Eintritt der Ionisirung durch den Stoss positiver Ionen unzweifelhaft erkennen lassen. Nach den von ihm mitgeteilten Curven liegt die Ionisirungsspannung der positiven Ionen in Luft gegen Kupfer ungefähr bei 270 Volt.

Göttingen, April 1902.

(Eingegangen 25. April 1902.)

**7. Einfluss der Temperatur
auf die Ionisirung durch Ionenstoss;
von J. Stark.**

I. Allgemeines.

1. *Einleitung.* — In vier Mitteilungen in diesen Annalen (Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901; 7. p. 417. 919. 1902; 8. p. 815. 1902) ist die Theorie der Ionisirung von Gasen durch Ionenstoss entwickelt worden. Die vorliegende Mitteilung soll zunächst eine Erweiterung dieser Theorie geben; sodann soll sie eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen erklären, welche ohne einen leitenden theoretischen Gesichtspunkt bereits angestellt wurden und nicht sicher gedeutet werden konnten; drittens soll sie neue Beziehungen vorhersagen und auf Einflüsse aufmerksam machen, welche in mehreren Untersuchungen bisher nicht genügend berücksichtigt wurden. Die vorliegende Mitteilung setzt die Kenntnis zweier früherer (Ann. d. Phys. 7. p. 417. 919. 1902) voraus.

2. *Temperaturgeschwindigkeit der neutralen Moleküle und Geschwindigkeit der ionisirenden Ionen.* — Es kann nicht oft genug betont werden, dass im Felde einer elektrischen Strömung die mittlere Geschwindigkeit der Ionen in Gasen grösser ist als diejenige der neutralen Moleküle. Fassen wir hier speciell die Geschwindigkeit derjenigen Ionen ins Auge, welche so grosse kinetische Energie besitzen, dass sie durch ihren Stoss neutrale Gasmoleküle zu ionisiren vermögen.

Die Ionisirungsspannung der negativen Elektronionen im Gasinnern beträgt ungefähr 40 Volt. Die Geschwindigkeit, die sie bei der freien Durchlaufung dieser Spannungsdifferenz gewinnen, besitzt den ungefähren Mittelwert $1,9 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1}$. Die Ionisirungsspannung der positiven Ionen liegt für die verschiedenen Gase zwischen 150 und 450 Volt, sie sei darum im Mittel gleich 300 Volt gesetzt; außerdem sei für ε/μ als Grössenordnung $5 \cdot 10^8$ in elektromagnetischem Maasse angenommen. Als mittlere Geschwindigkeit der ionisirenden positiven Ionen ergiebt sich dann der Wert $8,6 \cdot 10^6 \text{ cm sec}^{-1}$.

In vielen elektrischen Strömungen durch ein Gas liegt die mittlere Temperatur t nur einige 100° über der Zimmer-temperatur. Setzen wir $t = 255^\circ$, also die absolute Temperatur $T = 546^\circ$, so ergeben sich als mittlere Geschwindigkeiten der neutralen Gasmoleküle die Werte $3,68 \cdot 10^6 \text{ cm sec}^{-1}$ für Wasserstoff, $9,8 \cdot 10^4$ für Stickstoff, $9,2 \cdot 10^4$ für Sauerstoff, $7,8 \cdot 10^4$ für Kohlensäure.

Beim Vergleich der vorstehenden Zahlen mit den obigen ergiebt sich, dass die mittlere Geschwindigkeit der ionisirenden positiven Ionen etwa 100 mal, diejenige der ionisirenden negativen Ionen etwa 1000 mal grösser ist als die mittlere Temperaturgeschwindigkeit der neutralen Gasmoleküle. Die neutralen Gasmoleküle können daher mit Bezug auf die schnell bewegten ionisirenden Ionen als ruhend betrachtet werden.

3. Einfluss der Temperatur auf die freie Weglänge der ionisirenden Ionen. — Es sei betont, dass hier nicht allgemein von den Ionen in einer elektrischen Strömung, sondern speciell nur von den ionisirenden Ionen die Rede ist, welche jene grossen Geschwindigkeiten besitzen.

Erniedrigt man den Druck eines Gases bei konstanter Temperatur, so nimmt proportional mit ihm die Dichte des Gases ab. Nun beobachtet man, dass bei gegebener Geschwindigkeit die mittlere freie Weglänge der Ionen umgekehrt proportional dem Gasdruck ist; darum dürfen wir die freie Weglänge der Ionen bei konstanter Geschwindigkeit angenähert umgekehrt proportional der Dichte eines bestimmten Gases setzen.

Hält man den Druck eines Gases constant und erhöht die Temperatur, so nimmt die Dichte des Gases ab; diese kann bei grösserer Entfernung vom absoluten Nullpunkt umgekehrt proportional der absoluten Temperatur gesetzt werden. Solange nun die absolute Temperatur eines Gases nicht 10 bis 20 mal grösser (etwa 2700°) gemacht wird als die absolute Zimmertemperatur, solange ist die mittlere Temperaturgeschwindigkeit der neutralen Moleküle klein, verglichen mit der Geschwindigkeit der ionisirenden Ionen, solange ist darum die freie Weglänge dieser Ionen unabhängig von der Geschwindigkeit und Temperatur der neutralen Gasmoleküle und lediglich abhängig von der Dichte des Gases. Bei constantem Gasdruck

ist deshalb die freie Weglänge der ionisirenden Ionen für ein bestimmtes Gas angenähert proportional der absoluten Temperatur; hinsichtlich der freien Weglänge der ionisirenden Ionen ist Temperaturerhöhung äquivalent mit Erniedrigung des Gasdruckes, wenn nur durch beide Processe dieselbe Gasdichte hergestellt wird.

Einer Zunahme ∂T der absoluten Temperatur entspricht eine äquivalente Abnahme ∂p des Gasdruckes gemäss der Gleichung:

$$\partial p = -\frac{p}{T} \partial T.$$

Für $T = 273^{\circ}$ (also $t = 0^{\circ}$) entspricht 1° Temperaturerhöhung einer Erniedrigung des Druckes um 0,366 Proc., für $T = 100^{\circ}$ also $t = -173^{\circ}$ um 1 Proc., für $T = 600^{\circ}$ also $t = 327^{\circ}$ um 0,1667 Proc.

4. *Einfluss der Temperatur auf den Spannungsabfall in einer Ionisirungspartie.* — Es wurde bereits in einer früheren Mitteilung dargelegt, dass mit steigender absoluter Temperatur die Ionenenergie und damit auch die Ionisirungsarbeit (Ionisirungsspannung) abnimmt. Diese Abnahme ist indes bis zur Hellrotglut gering.

Von diesem Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung durch Veränderung der Ionenenergie sei hier nicht die Rede. Er sei im Folgenden für die in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen vernachlässigt. In dieser Mitteilung sei von dem zweiten Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung durch Ionenstoss die Rede, von dem Einfluss durch Veränderung der freien Weglänge der ionisirenden Ionen.

Damit in irgend einer Partie eines selbständig durchströmten Gases Ionisirung durch Ionenstoss erfolgen kann, muss dort der Abfall der Spannung so gross sein, dass auf die mittlere freie Weglänge der ionisirenden Ionen deren Ionisirungsspannung zu liegen kommt. Vergrösserung der freien Weglänge (Verringerung der Gasdichte) erlaubt eine Verkleinerung des Spannungsabfalles. Die freie Weglänge kann entweder bei constanter Temperatur durch Erniedrigung des Druckes oder bei constantem Druck durch Erhöhung der Temperatur vergrössert werden. Bei constantem Druck hat darum eine Erhöhung der Temperatur in einer Ionisirungspartie eine Erniedrigung des Spannungsabfalles zur Folge; der Spannungs-

abfall auf der freien Weglänge bleibt hierbei derselbe, der Spannungsabfall auf der Längeneinheit (Spannungsgefälle, Kraft) wird dagegen kleiner.

5. *Einfluss der Temperatur auf die Absorption kinetischer Energie der Ionen.* — Indem die im elektrischen Felde bewegten Ionen auf neutrale Gasteilchen stossen, geben sie an diese kinetische Energie ab; die neutrale Gasmasse absorbiert also kinetische Energie der elektrisch bewegten Ionen. Bei genügender Grösse der kinetischen Energie der Ionen ist ihre Absorption mit einer Ionisirung der neutralen Gasmasse verbunden. Das elektrische Leuchten eines durchströmten Gases ist ebenfalls eine Folge der Absorption kinetischer Ionenenergie.

Die Absorption kinetischer Ionenenergie ist nun für ein bestimmtes Gas bei constanter Ionengeschwindigkeit angenähert proportional der Dichte des Gases. Da diese bei constanter Temperatur proportional dem Gasdruck ist, so nimmt die Absorption proportional mit dem Gasdruck ab. Bei constantem Druck ist weiter die Gasdichte angenähert umgekehrt proportional der absoluten Temperatur; darum nimmt in einem Gasvolumen die Absorption kinetischer Ionenenergie und mit ihr die Ionisirung und das elektrische Leuchten ab, wenn die Temperatur in dem betreffenden Volumen bei constantem Druck erhöht wird. Aus diesem Satz ergiebt sich als Specialfall die Folgerung, dass der Absorptions- oder Zerstreuungskoefficient eines Gases für Kathodenstrahlen bei constantem Gasdruck mit steigender Temperatur abnimmt; dagegen bei constanter Gasdichte, also variablem Druck, in weiten Grenzen unabhängig von der Temperatur ist.

II. Einfluss der Temperatur auf die Anfangs- und Minimalspannung der elektrischen Selbstentladung.

1. *Allgemeines.* — Wie in der ganzen Mitteilung, so sehen wir auch hier ab von dem Einfluss der Temperatur auf die Ionenenergie und fassen ausschliesslich den Einfluss auf die freie Weglänge der ionisirenden Ionen ins Auge. Ist V_a die Spannung der Entladeelektrode, V_o diejenige der anderen Elektrode, ΔV_m die Ionisierungsspannung des positiven Ions an der Entladeelektrode, λ_p die mittlere freie Weglänge des positiven Ions, so wird die Anfangsspannung der Selbst-

entladung durch folgende Gleichung (Ann. d. Phys. 7. p. 924. 1902) definiert:

$$V_a = \Delta V_m + V(\lambda_p) - V_o.$$

Bleibt das Feld sich ähnlich, wenn irgend eine Grösse, beispielsweise die Gasdichte, verändert wird, so lässt sich die Anfangsspannung auch durch folgende Gleichung (Ann. d. Phys. 7. p. 929. 1902) definiren:

$$V_a = \Delta V_m \frac{f_e - f_o}{f_e - f(\lambda_p)}.$$

Hierin ist f lediglich eine Function der Coordinaten, $f(\lambda_p)$ wird kleiner, wenn λ_p wächst. Nun wächst λ_p nahezu angenähert mit der absoluten Temperatur, wenn bei constantem Gasdruck an der Entladeelektrode die Temperatur erhöht und somit die Gasdichte erniedrigt wird; es wird dann die Differenz $f_e - f(\lambda_p)$ grösser und darum V_a kleiner. *Wenn also bei constantem Gasdruck die Temperatur an der Entladeelektrode erhöht wird, so nimmt die Anfangsspannung der Selbstentladung ab. Dagegen bleibt sie constant, wenn bei constantem Volumen, also bei constanten Gasdichten, die Temperatur verändert wird.*

Da die Minimalspannung der Selbstentladung durch ganz ähnliche Gleichungen wie die Anfangsspannung definiert ist, so nimmt auch sie ab, wenn in ihren Ionisierungspartien bei constantem Gasdruck die Temperatur erhöht wird.

In der oben angeführten Mitteilung wurde dargelegt, dass die Differenz zwischen Anfangs- und Minimalspannung um so grösser ist, je mehr sich das statische Feld von dem dynamischen unterscheidet. Secundär wird dieser Unterschied dann noch vergrössert, wenn durch die Selbsterhitzung der Entladung die Temperatur an der Entladeelektrode und damit λ_p vergrössert wird.

2. *Versuche von Overbeck¹⁾ und Bichat²⁾ — Overbeck hat einem dünnen galvanisch erhitzbaren Platindraht einen geladenen Leiter (Scheibe oder Kugel) gegenübergestellt und für verschiedene Temperaturen des Drahtes die Anfangsspannung der Selbstentladung bestimmt. Entladeelektrode war hierbei der*

1) A. Overbeck, Wied. Ann. 60. p. 193. 1897.

2) E. Bichat, Ass. Franc. Nancy 15. p. 243. 1886.

Platindraht; die Temperaturerhöhung beschränkte sich auf die unmittelbar an ihr liegende Gasschicht; der Gasdruck blieb constant. Overbeck kam hierbei zu folgenden Resultaten.

Bei gleicher Temperatur ist die Anfangsspannung grösser, wenn der Draht Anode, als wenn er Kathode ist. Dies entspricht dem Verhalten der Anfangs- und Minimalspannung des Spitzenstromes und erklärt sich aus dem Unterschied der Ionisierungsspannungen des positiven Ions gegen das Gasinnere und gegen das Elektrodenmetall (Ann. d. Phys. 7. p. 925. 1902).

Zweitens fand Overbeck, dass die Anfangsspannung mit steigender Temperatur des Drahtes abnimmt, mag dieser Anode oder Kathode sein. Dieses Resultat ist nach den obigen Darlegungen zu erwarten. Um die Grössenordnung des Einflusses der Temperatur in diesem Falle zu zeigen, sei aus Overbeck's Abhandlung folgende Tabelle über die Anfangsspannung in Volt (Platindraht 0,1 mm Durchmesser) mitgeteilt.

Temperatur	Draht Anode	Draht Kathode
20°	6170	6030
110	5190	5120
220	4350	3860
320	3790	3230
380	3510	2880

Bichat hat mittels eines elektrischen Flugrades besonderer Construction die Anfangsspannung des Spitzenstromes an dünnen, galvanisch erhitzbaren Drähten untersucht und Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die Anfangsspannung angestellt. Er fand, dass diese für den positiven wie negativen Spitzenstrom abnimmt, wenn die Temperatur von dessen Elektrode steigt.

3. *Veränderung der Minimalspannung des Spitzenstromes durch Erwärmung.* — Was oben allgemein von der Anfangsspannung der Selbstentladung gesagt wurde, gilt auch von der Anfangs- und Minimalspannung des Spitzenstromes; beide nehmen ab, wenn bei constantem Gasdruck die Temperatur erhöht wird; bei der Bestimmung derselben muss immer die Temperatur berücksichtigt werden.

Nach Warburg¹⁾ lässt sich beim Spaltenstrom die Beziehung zwischen Stärke i und Elektrodenspannung V durch die Gleichung $i = k \cdot V \cdot (V - M)$ darstellen, wo k eine Constante, M die Minimalspannung bedeutet. Nun ist an der Spitze die Stromdichte und der Spannungsabfall gross; deshalb erwärmt sich unmittelbar an ihr das Gas. Die Folge dieser Erwärmung ist eine Vergrösserung der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen unmittelbar an der Spitze; lässt man darum einige Zeit einen starken Strom aus der Spitze treten und bestimmt man dann rasch durch Verkleinerung der Stromstärke die Minimalspannung, so erhält man einen um so kleineren Wert, je stärker und länger zuvor der Strom floss. Dies hat in der That Tamm²⁾ gefunden. Indem so der Spaltenstrom das Gas an der Spitze erwärmt, wird M eine Function seiner Stärke. Zu stärkeren Strömen gehört eine kleinere Minimalspannung (M_k) als zu schwachen (M_g). Nach Tamm erhält man für einen ziemlich grossen Bereich eine genügend genaue Darstellung der Beobachtungen durch die Warburg'sche Formel, wenn man in diese für M den Mittelwert $(M_g + M_k)/2$ einführt. Setzt man durch einen Ventilator das Gas in einem Spaltenstrom in Bewegung, kühlt es also unmittelbar an der Spitze ab, so zeigt sich der Einfluss der Stromstärke auf die Minimalspannung nicht mehr.

4. *Einfluss der Temperatur auf die Funkenspannung.* — Da die Funkenspannung eine Anfangsspannung einer Selbstentladung ist, so gelten von ihr die Sätze, die oben über diese ausgesprochen wurden. *Bei constantem Volumen, also bei constanter Dichte des Gases im Funkenraum, ist die Funkenspannung innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Temperatur.* Dieser Satz wurde bereits von Harris³⁾ und Cardani⁴⁾ experimentell gefunden.

Wenn bei constantem Gasdruck die Temperatur in dem Funkenraum vergrössert wird, so nimmt die Funkenspannung ab; die Abnahme ist ebenso gross, wie wenn die gleiche Erniedrigung der Dichte durch Verminderung des Druckes bei constanter Tem-

1) E. Warburg, Wied. Ann. 67. p. 7. 1899.

2) F. Tamm, Ann. d. Phys. 6. p. 259. 1901.

3) W. S. Harris, Phil. Trans. 1884. p. 230.

4) P. Cardani, Rend. dei Lincei (1) 4. p. 44. 1888.

peratur hergestellt wird. Heydweiller¹⁾ hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei Bestimmung der Funkenspannung die Temperatur berücksichtigt werden muss; nach seiner Angabe wird die Funkenspannung bei gewöhnlichem Barometerstand um 1 Proc. kleiner, wenn die Zimmertemperatur um 3° steigt. Auch von Borgesius²⁾ wurde auf diese Abhängigkeit von der Temperatur aufmerksam gemacht. Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die Funkenspannung bei constantem Gasdruck wurden angestellt von Macfarlane³⁾, Baille⁴⁾ und Emo.⁵⁾ Sie fanden, dass die Funkenspannung mit steigender Temperatur abnimmt und als quadratische Function derselben dargestellt werden kann. Wie sie in grösseren Bereichen nicht umgekehrt proportional dem Gasdruck bei constanter Temperatur gesetzt werden kann, so ist nach unseren Darlegungen auch nicht umgekehrte Proportionalität zur absoluten Temperatur bei constantem Druck zu erwarten, da die freie Weglänge der Ionen in der Gleichung der Anfangsspannung (p. 833) im allgemeinen implicit auftritt.

Pandolfi⁶⁾ hat eine mit verdünntem Gas gefüllte Röhre in ihrer ganzen Ausdehnung in einem Oelbad erhitzt und bei verschiedenen Temperaturen den Gasdruck gemessen, bei welchem die elektrische Strömung gerade eintreten konnte. Er fand, dass dieser Druck zunimmt, wenn die Temperatur des Gases steigt. Auch diese Beobachtung erklärt sich aus der Vergrösserung der mittleren freien Weglänge der ionisirenden Ionen durch die Temperatur. In Pandolfi's Versuchen blieb nämlich bei steigender Temperatur der Gasdruck nahezu constant; die Gasdichte nahm darum ab; ohne dass die Anfangsspannung für eine bestimmte Gasdichte verändert wurde, konnte darum die Abnahme der Dichte infolge der Erwärmung compensirt werden durch eine entsprechend grosse Zunahme des Gasdruckes.

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 213. 1893.

2) A. H. Borgesius, Metingen van de potentialverschillen, Diss. p. 73. Groningen 1892.

3) A. Macfarlane, Phil. Mag. (5) 10. p. 399. 1880.

4) J. B. Baille, Ann. de chim. et phys. (5) 29. p. 187. 1883.

5) A. Emo, Beibl. 7. p. 724. 1883.

6) M. Pandolfi, Nuovo Cimento 5. p. 89. 1897.

In den vorstehenden Versuchen ist das Gas im ganzen Funkenraum auf eine höhere Temperatur gebracht. Nach der hier vertretenen Theorie der elektrischen Selbstentladung *muss die Funkenspannung auch dann erniedrigt werden, wenn das Gas nur unmittelbar an der Oberfläche der Entladeelektrode, nicht im übrigen Funkenraum auf eine höhere Temperatur gebracht wird*; es ist ja für die Grösse der Anfangsspannung die freie Weglänge der positiven Ionen gerade an der Entladeelektrode ausschlaggebend. In der That wird nach den Versuchen von Herwig¹⁾, Macfarlane²⁾ und Wesendonck³⁾ die Funkenspannung beträchtlich erniedrigt, wenn man bei constantem Druck die eine Elektrode (Entladeelektrode) erwärmt.

III. Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung in der positiven Lichtsäule.

1. *Allgemeines.* — In der positiven Lichtsäule sind ausschliesslich die negativen Elektronionen als Ionisatoren wirksam. Für grosse Querschnitte und kleine Änderungen der Stromstärke gilt bei constanter Temperatur mit Annäherung (Ann. d. Phys. 7. p. 427. 1902) für die ungeschichtete Lichtsäule

$$\frac{k}{p} \cdot \frac{dV}{dx} = \Delta V_m = \text{const.}$$

Hierin ist k eine Constante, p der Gasdruck, dV/dx das Spannungsgefälle, ΔV_m die Ionisirungsspannung der negativen Ionen im Gasinnern. Bezeichnet s die Gasdichte, so lässt sich statt der vorstehenden Formel folgende allgemeinere aufstellen.

$$\frac{x}{s} \cdot \frac{dV}{dx} = \frac{x}{s_0} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{dV}{dx} = \Delta V_m = \text{const.}$$

Bei constanter Temperatur gilt

$$s = s_0 \frac{p \cdot x_1}{p_0},$$

wo $p_0 = 760$ mm ist; bei constantem Druck gilt

$$s = s_0 \frac{273 \cdot x_1}{T},$$

1) H. Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 565. 1876.

2) A. Macfarlane, Phil. Mag. (5) 10. p. 398. 1880.

3) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 1. 1887.

wo T wieder die absolute Temperatur bedeutet. Darum ergiebt sich

$$\frac{dV}{dx} = \frac{C}{T},$$

d. h. bei constantem Gasdruck ist bei Innenionisirung in der positiven Lichtsäule das Spannungsgefälle umgekehrt proportional der absoluten Temperatur an der betreffenden Stelle.

2. Erhitzung der ganzen Stromröhre. — Zwischen einer Stromröhre und den Pumpgefässen sei die Communication unterbrochen; das verdünnte Gas in der Stromröhre soll sich nicht ausdehnen können. Erhitzt man in diesem Falle die ganze Stromröhre, so bleibt die Gasdichte und damit die freie Weglänge der negativen ionisirenden Elektronionen und folglich auch der Spannungsabfall constant. Bei constanter Gasdichte ist darum das Spannungsgefälle in der positiven ungeschichteten Lichtsäule unabhängig von der Temperatur.

Erhitzt man die Stromröhre, während sie in Verbindung steht mit den Pumpgefässen, erhöht man also bei constantem Gasdruck die Temperatur, so nimmt in der positiven Lichtsäule die Gasdichte ab, die freie Weglänge der negativen Elektronionen wird grösser, das Spannungsgefälle darum kleiner. Die zwei vorstehenden Sätze sind bereits von G. C. Schmidt¹⁾ auf experimentellem Wege gefunden worden.

3. Partielle Erhitzung, Verlängerung einer positiven Schicht. — Erhitzt man nur eine einzelne Partie der ungeschichteten Lichtsäule durch einen in sie tauchenden Heizkörper, so steigt in dessen Umgebung die Temperatur bei nahezu constantem Gasdruck. An einer partiell erhitzten Stelle der ungeschichteten positiven Lichtsäule nimmt darum das Spannungsgefälle mit steigender Temperatur des Heizkörpers ab. Auch diese Folgerung ist bereits experimentell bestätigt worden.²⁾

Lässt man einen Heizkörper in eine positive Schicht tauchen, so wächst deren Länge mit steigender Temperatur.³⁾ Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaassen. Die Länge

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 228. 1900.

3) K. Wesendonck, Wied. Ann. 26. p. 81. 1885; J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 236. 1900.

der positiven Schicht stellt eine obere Grenze der mittleren freien Weglänge der negativen Elektronionen unter den gegebenen Verhältnissen dar (Ann. d. Phys. 7. p. 429. 1902). Durch die partielle Erhitzung einer Schicht wird in ihr die Gasdichte verringert und damit die freie Weglänge der Ionen und die Schichtlänge vergrössert.

4. *Thermische Auslöschung des elektrischen Leuchtens.* — Lässt man einen Heizkörper in eine leuchtende Gaspartie (positive Lichtsäule, positive Schicht, negative Glimmschicht) tauchen, so erlischt bei Weissglut in seiner Nähe das elektrische Leuchten. Diese Erscheinung ist von mehreren Seiten¹⁾ beobachtet worden. Ihr wurde eine principielle Bedeutung für die Beurteilung des elektrischen Leuchtens beigemessen. Diese besitzt sie indes in Wirklichkeit nicht; sie erklärt sich vielmehr einfach in folgender Weise.

Das elektrische Leuchten kommt durch Absorption von kinetischer Ionenergie im Gase zu stande; wo die Absorption gering ist, da ist auch das Leuchten schwach. Nun ist die Absorption um so kleiner, je geringer die Gasdichte ist. Durch die partielle Erhitzung bei constantem Druck nimmt aber die Gasdichte in der Nähe des Heizkörpers mit steigender Temperatur ab und mit ihr darum die Absorption kinetischer Ionenergie und das elektrische Leuchten.

IV. Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung im negativen Glimmlicht.

1. *Einfluss der Temperatur auf die Länge und Grundfläche des negativen Glimmlichtes.* — Das negative Glimmlicht stellt eine zweifache Ionisierungspartie dar; in der ersten Kathoden- schicht sind die auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen als Ionisatoren wirksam, in der negativen Glimmschicht die von der Kathode wegfliegenden negativen Elektronionen (Kathodenstrahlen). Beide Ionenarten besitzen eine grosse Ge-

1) H. Faye, Compt. rend. 1. p. 894. 960. 1860; W. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 120. 1884; E. Goldstein, Wied. Ann. 24. p. 86. 1885; K. Wesendonck, Wied. Ann. 26. p. 81. 1885; J. Stark, Ann. d. Phys. 1. p. 424. 1900; 3. p. 243. 1900.

schwindigkeit; für beide gelten darum unsere allgemeinen Ausführungen über den Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung; es ist bei constantem Gasdruck eine Temperaturerhöhung äquivalent einer Druckerniedrigung.

Wie bei Erniedrigung des Gasdruckes bei konstanter Temperatur, so nimmt die Länge der negativen Glimmschicht zu, wenn bei constantem Gasdruck und constantem Kathodenfall die Dichte des Gases an der Kathodenoberfläche durch Temperaturerhöhung verringert wird, sei es durch partielle Erhitzung der Kathode, sei es durch Erhitzung der ganzen Röhre. Die Kathodenstrahlen können um so tiefer in den Gasraum eindringen, je mehr in diesem durch die Temperaturerhöhung oder Dichteerniedrigung ihre Absorption verringert wird.

Ist noch nicht die ganze Kathode mit negativem Glimmlicht bedeckt, ist also der Kathodenfall normal, so wächst bei konstanter Stromstärke und Temperatur sowohl die Grundfläche des negativen Glimmlichtes, wie die Länge des Kathodendunkelraumes mit sinkendem Druck. Dies ist eine bekannte Erscheinung. Ueber den Einfluss der Temperatur lassen sich aus den oben abgeleiteten allgemeinen Sätzen folgende Schlüsse ziehen. Bei normalem Kathodenfall und constantem Gasdruck wächst die Grundfläche des negativen Glimmlichtes und die Länge des Kathodendunkelraumes, wenn die Temperatur des Gases an der Kathodenoberfläche erhöht wird. G. C. Schmidt (l. c.) hat in der That beobachtet, dass die Grundfläche des negativen Glimmlichtes an einer Drahtkathode grösser wird, wenn man diese galvanisch erhitzt. Die Vergrösserung der Länge des Kathodendunkelraumes durch galvanische Erhitzung der Kathode konnte ich gelegentlich früherer Versuche beobachten. Bei Untersuchung der Abhängigkeit der Grundfläche des negativen Glimmlichtes und der Länge des Kathodendunkelraumes muss auf die Selbsterhitzung durch den Strom an der Kathode Rücksicht genommen werden.

2. Einfluss der Temperatur auf den Kathodenfall. — Da eine Temperaturerhöhung wie eine Druckerniedrigung wirkt und da der normale Kathodenfall unabhängig vom Gasdruck ist, so muss er innerhalb weiter Grenzen auch unabhängig von der Temperatur sein. Dies hat in der That G. C. Schmidt (l. c.) gefunden.

Der abnormale Kathodenfall nimmt dagegen rasch zu, wenn bei constanter Temperatur der Gasdruck erniedrigt wird. Das von mir aufgestellte Kathodenfallgesetz

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - x \cdot p \cdot f)^{1/2}$$

(Physik. Zeitschr. 3. p. 88. 1901) hat Constanz der Temperatur zur Voraussetzung. *Erhöht man bei constantem Gasdruck die Temperatur an der Kathode, so nimmt mit ihr der abnormale Kathodenfall zu, gemäss der Abnahme der Gasdichte.* Auch diese Folgerung ist bereits auf experimentellem Wege gefunden worden. Bei Benutzung eines Kohlenfadens als Kathode und vollständiger Bedeckung desselben mit Glimmlicht beobachtet man eine um so grössere Abnahme der Stromstärke, je höher man die Kathode durch galvanische Erhitzung temperirt. Hieraus ist auf eine Erhöhung des Kathodenfalles zu schliessen.¹⁾

Wie bei der Bestimmung von Anfangs-, Funken- und Minimalspannungen und des Spannungsgefälles in der positiven Lichtsäule hat man auch bei der Untersuchung des abnormalen Kathodenfalles nicht bloss auf die gegebene Temperatur, sondern auch auf die Temperaturerhöhung durch die Selbsterhitzung der elektrischen Strömung Rücksicht zu nehmen. In meinen Messungen über den Kathodenfall (Physik. Zeitschr. 3. p. 88. 1901) suchte ich die Erhöhung des Kathodenfalles durch die Selbsterhitzung dadurch zu vermeiden, dass ich die Messungen schnell und unmittelbar nach Stromschluss vornahm.

Göttingen, den 15. Mai 1902.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 235. 1900.

(Eingegangen 18. Mai 1902.)

8. *Magnetische Drehung der Polarisationsebene innerhalb eines Absorptionsstreifens;*
von A. Schmauss.

(Hierzu Taf. VII, Figg. 1—8.)

• Hr. Prof. Voigt hatte die Güte, sowohl in einer Abhandlung¹⁾ als in einer persönlichen Mitteilung, mir Gesichtspunkte anzugeben, nach denen die früheren Messungen²⁾ über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand fortzuführen waren. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Voigt auch an dieser Stelle dafür vielmals zu danken.

Die Messungen, über die in Kürze berichtet werden möge, sind nach der bereits früher benutzten Methode ausgeführt.³⁾ Da man, wie ich hier nachfragen möchte, zur Einstellung auf den fehlenden Interferenzstreifen kein Fadenkreuz verwenden kann, schneidet man mit der Ocularblende aus dem Spectrum einen Teil von solcher Breite aus, dass man z. B. fünf oder sieben Interferenzstreifen — je nach Empfindlichkeit des Auges in einem Gebiet des Spectrums — im Gesichtsfeld hat. Bei richtiger Einstellung stehen dann zu beiden Seiten der hellen Stelle zwei oder drei Interferenzstreifen.

Es folgen die Tabellen der Drehungswinkel der Lösungen von Lackmus (mit einem Absorptionsstreifen) und Anilinblau (mit zwei Absorptionsstreifen) in Wasser, sowie des Didymglaswürfels bei vier Feldstärken.

Die Feldstärken sind: I. 2800, II. 5400, III. 8000, IV. 10000 C.G.S.-E. Die Temperatur, bei welcher gemessen wurde, war 15°. λ bedeutet die Wellenlänge in den üblichen Einheiten, ϱ die Drehungswinkel für die darüberstehende Wellenlänge. Die Absorptionsgebiete sind in den Tabellen durch stärkeren Druck hervorgehoben.

Genauigkeit: Beispiel einer Reihe von Einstellungen: 1,80°, 1,82°, 1,79°.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. p. 784. 1901.

2) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 2. p. 280. 1900.

3) I. e. p. 284ff.

$\lambda =$	658	642	627	614	599	587	573	562	551	532
-------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

1. Drehungswinkel für Lösungen von Lackmus (geschmolzenes & erneut).

$\lambda =$	658	642	627	614	599	587	573	562	551	541	532
I. $\varrho =$	0,48°	0,51°	0,55°	0,58°	0,61°	0,64°	0,68°	0,71°	0,74°	0,77°	0,79°
II. $\varrho =$	0,85	0,91	0,95	1,00	1,06	1,11	1,17	1,22	1,28	1,32	1,36
IV. $\varrho =$	1,32	1,39	1,46	1,56	1,64	1,73	1,81	1,89	1,97	2,06	2,11°
III. $\varrho =$	1,74	1,83	1,91	2,01	2,12	2,23	2,35	2,47	2,57	2,66	2,74

1. A. Lackmuslösung (in 150 g Wasser 1 g Lackmus gelöst).

$\lambda =$	658	648	639	630	621	612	604	597	589	581	573
I. $\varrho =$	0,49°	0,52°	0,56°	0,57°	0,58°	0,64°	0,68°	0,54°	0,56°	0,60°	0,63°
II. $\varrho =$	0,88	0,92	0,95	0,99	1,02	1,08	1,10	1,01	1,06	1,10	1,15
III. $\varrho =$	1,34	1,39	1,44	1,50	1,57	1,66	1,68	1,62	1,67	1,73	1,80
IV. $\varrho =$	1,76	1,83	1,88	1,94	2,01	2,11	2,17	2,12	2,18	2,26	2,35

B. Drehungswinkel für Lackmus allein (δ).

(Von obigen Werten für die Lösung sind die Werte für das Lösungsmittel subtrahirt.)

$\lambda =$	658	648	639	630	621	612	604	597	589	581	573
I. $\delta =$	+0,02°	+0,02°	+0,02°	+0,03°	+0,03°	+0,05°	+0,05°	+0,07°	+0,07°	+0,07°	+0,05°
II. $\delta =$	+0,02	+0,02	+0,02	+0,03	+0,03	+0,05	+0,07	+0,07	+0,05	+0,04	+0,03
III. $\delta =$	+0,02	+0,03	+0,03	+0,05	+0,07	+0,09	+0,07	+0,07	+0,03	+0,02	+0,02
IV. $\delta =$	+0,02	+0,03	+0,03	+0,05	+0,08	+0,10	+0,09	+0,09	+0,02	+0,01	+0,01

2.

A. Anilinblaulösung.

(In 1 Gewichtsteil der Lösung ca. 0,00008 Gewichtsteile Anilin; die Lösung ist schwach angesäuert.)¹⁾

$\lambda =$	630	621	612	604	597	589	581	573	566	559	553	547	541	532
I. $\varrho =$	0,55°	0,57°	0,52°	0,72°	0,55°	0,58°	0,65°	0,74°	0,76°	0,73°	0,70°	0,72°	0,76°	0,82°
II. $\varrho =$	0,95	0,98	1,05	1,14	1,00	1,06	1,17	1,25	1,27	1,24	1,23	1,26	1,31	1,39
III. $\varrho =$	1,46	1,52	1,58	1,74	1,62	1,67	1,80	1,89	1,91	1,91	1,93	1,98	2,05	2,15
IV. $\varrho =$	1,91	1,98	2,06	2,22	2,17	2,21	2,36	2,44	2,46	2,47	2,50	2,57	2,65	2,80

B. Drehungswinkel für Anilinblau allein (δ).

(Von obigen Werten für die Lösung sind die Werte für das Lösungsmittel subtrahirt.)

$\lambda =$	630	621	612	604	597	589	581	573	566	559	553	547	541	532
I. $\delta =$	+0,01°	+0,01°	+0,04°	+0,10°	-0,07°	-0,05°	-0,01°	+0,06°	+0,07°	+0	-0,05°	-0,03°	-0,01°	+0,03°
II. $\delta =$	+0,01	+0,02	+0,05	+0,10	-0,06	-0,04	+0,04	+0,08	+0,07	+0,01°	-0,04	-0,03	-0,01	+0,06
III. $\delta =$	+0,01	+0,02	+0,03	+0,13	-0,04	-0,05	+0,03	+0,08	+0,06	+0	-0,03	-0,02	-0	+0,04
IV. $\delta =$	+0,02	+0,03	+0,05	+0,14	+0,03	+0	+0,08	+0,10	+0,04	+0,01	-0,04	-0,02	-0	+0,05

1) Die Farbe wird durch Zusatz einiger Tropfen HCl intensiver und zugleich beständiger.

3.

Drehung im Didymglaswürfel. Dicke 1,4 cm.

$\lambda =$	648	639	630	...	551	547	543
I. $\varrho =$	1,27°	1,36°	1,51°		1,51°	1,60°	1,75°
II. $\varrho =$	2,35	2,50	2,68		3,13	3,28	3,46
III. $\varrho =$	3,31	3,49	3,73		4,66	4,87	5,05
IV. $\varrho =$	4,21	4,45	4,72		6,07	6,25	6,46

$\lambda =$	539	535	...	521	518	515	509	499
I. $\varrho =$	1,87°	2,05°		1,96°	2,02°	2,08°	2,20°	2,50°
II. $\varrho =$	3,64	3,85		3,79	3,85	3,91	4,12	4,48
III. $\varrho =$	5,26	5,47		5,47	5,56	5,68	5,86	6,28
IV. $\varrho =$	6,70	6,97		7,06	7,15	7,30	7,54	8,02

Aus den Tabellen oder den beigegebenen Curven (vgl. Taf. VII) folgen zwei Erscheinungen: Einmal das nur geringe Ansteigen der maximalen Drehung innerhalb eines Absorptionsstreifens, wenn die Feldstärke erhöht wird. Hr. Voigt hat das bereits aus der Theorie¹⁾ gefolgert. Für den Betrag der maximalen Drehung gilt die Formel

$$\bar{\varrho} = \frac{\omega_0 l s_i c_i R}{\gamma v^2 \vartheta_i' (\sqrt{c_i^2 R^2 + \vartheta_i'^2} + \vartheta_i')}.$$

Wenn, wie Hr. Voigt zeigte, $c_i R$ gross ist gegen ϑ_i' , ist $\bar{\varrho}$ von der Feldstärke fast unabhängig.

Ferner zeigt sich die Abnahme der *negativen* Drehung mit wachsender Feldstärke. Auch dieses Resultat hat Hr. Voigt aus der Theorie abgeleitet.²⁾

Besonders deutlich tritt das, wie ich glaube, an dem Didymglas hervor. Dasselbe besitzt zwei Paare schmaler Absorptionsstreifen, für welche, wie früher gezeigt, die Anomalien viel bedeutender sind, als für breite. Da die Messungen für diese schmalen Absorptionsstreifen nur sehr schwierig und doch nicht mit der gewünschten Genauigkeit auszuführen waren, wurden die Drehungen vor und nach den Streifen möglichst

1) W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 354. 1899.

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. p. 792. 1901.

genau bestimmt. Die zusammengehörigen Curvenstücke sind mit den gleichen römischen Ziffern bezeichnet. Während bei I der absorbirende Bestandteil die Drehung des Lösungsmittels (des Glases) bei 2' (vgl. Taf. VII, Fig. 3) auf denselben Wert wie vor dem Absorptionsgebiet (2), bei 3' unter 3 herabzudrücken vermag, rücken mit steigender Feldstärke die Punkte 2' und 3' immer höher als die entsprechenden Punkte 2 und 3. Wieviel bedeutender die Anomalien bei schmalen Absorptionsstreifen sind, kann man auch hier sehen, wenn man die Stellen 3 3' mit den Stellen 2 2' vergleicht.

Bei der Lackmus- und Anilinblaulösung ist die Abnahme der negativen Drehung zwar nicht so bedeutend, aber wie ich glaube überzeugend.

Die vorliegenden Messungen ergeben also die experimentelle Bestätigung zweier Schlüsse, die Hr. Voigt aus seiner Theorie der magneto-optischen Erscheinungen gezogen hat:

1. Die maximale Drehung in einem Absorptionsgebiet ist von der Feldstärke fast unabhängig.
2. Die im Innern eines Absorptionsstreifens stattfindende negative Drehung nimmt mit wachsender Feldstärke ab.

München, Physik. Inst. der Univ., April 1902.

(Eingegangen 7. Mai 1902.)

9. Leitvermögen und Atomwärme der Metalle; von Franz Streintz.

Clausius¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, „dass die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur sich mit einer gewissen Annäherung durch den einfachen Satz ausdrücken lasse, dass der Leitungswiderstand der absoluten Temperatur proportional sei“. Seine Begründung findet der Satz durch Versuche von Arndtsen²⁾, nach denen bei sechs Metallen (Platin, Aluminium, Silber, Kupfer, Eisen und Blei) die Zunahme des Widerstandes durch eine in Bezug auf die Temperatur lineare Formel dargestellt werden kann, wobei die Coefficienten von T zwischen den Grenzen 0,00327 (für Platin) und 0,00413 (für Eisen) liegen und einen Mittelwert von 0,00366 ergaben. Matthesen³⁾ hatte schon etwas früher Messungen an Kalium und Natrium angestellt und Zunahmen des Widerstandes gefunden, die sich zwischen denselben Grenzen bewegten.

An dem Satze von Clausius wird noch gegenwärtig festgehalten; so hat auch Drude⁴⁾ bei Entwicklung seiner Elektronentheorie ihm Rechnung getragen. Die Ergebnisse der neuesten Forschung machen es aber einigermaassen zweifelhaft, ob man sich noch weiter auf den Satz wird berufen dürfen. Schon ein flüchtiger Blick auf die numerischen Werte der Temperaturcoefficienten genügt, um erkennen zu lassen, dass sie seit den Zeiten Clausius' ganz wesentlich in die Höhe gerückt worden sind. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass man früher auf die Reinheit der Metalle weit weniger ängstlich bedacht war, als gegenwärtig. Welchen Einfluss aber Spuren von Verunreinigungen ausüben, geht aus einer Untersuchung von Jäger und Diesselhorst⁵⁾ hervor.

1) R. Clausius, Pogg. Ann. **104**. p. 650. 1858.

2) A. Arndtsen, Pogg. Ann. **104**. p. 1. 1858.

3) Vgl. G. Kirehoff, Pogg. Ann. **100**. p. 178. 1857.

4) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**. p. 576. 1900.

5) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanstalt **3**. p. 270—424. 1900.

Für eine Goldsorte, die neben 99,8 Au noch 0,1 Fe, 0,1 Cu und eine Spur von Ag enthielt, ergab sich als Temperaturcoefficient des Widerstandes der Wert $203 \cdot 10^{-5}$, während er für „reines Gold“ $368 \cdot 10^{-5}$ betrug. Es scheint hier ähnlich zu gehen, wie bei den Bestimmungen der Leitfähigkeit des Wassers. Während man aber dort, dank den klassischen Untersuchungen von F. Kohlrausch, bereits am Ziele angelangt sein dürfte, so hat man bei Bestimmung der Temperaturcoefficienten der Metalle die obere Grenze wohl noch kaum erreicht. Ja, vielleicht reichen die chemischen Trennungsmethoden gar nicht hin, sodass die wahren Grenzwerte auch in Zukunft verborgen bleiben. Trotz dieser in der Natur begründeten Schwierigkeit haben in den letzten Jahren zwei englische Forscher, Dewar und Fleming¹⁾, und zwei deutsche, Jäger und Diesselhorst²⁾ so wertvolle Ausbeute gefördert, dass man eine Beziehung der Temperaturcoefficienten der Metalle zu ihrem kinetischen Verhalten unschwer erkennen kann.

Zunächst sei bemerkt, dass die von den genannten Forschern gefundenen Zahlen untereinander in sehr guter Uebereinstimmung stehen, wenn man von den magnetischen Metallen, Eisen und Nickel, absieht, in deren Temperaturcoefficienten wahrscheinlich ein von der jeweiligen magnetischen Susceptibilität abhängiger Factor steckt, der die Untersuchung wesentlich erschwert.

Den kleinsten Temperaturcoefficienten besitzt Palladium. Dewar und Fleming geben hierfür den Wert 354 zwischen 0° und 100° , Jäger und Diesselhorst $368 \cdot 10^{-5}$ zwischen 18° und 100° an. Die Dewar-Fleming'sche Zahl ist nun die einzige, die unter $\frac{1}{273}$ liegt. Alle anderen Metalle gehen über diesen Wert und zwar grossenteils nicht unbeträchtlich hinaus. Ordnet man sie ansteigend nach dem Atomgewichte, so findet man, dass die Widerstandscoefficienten der Temperatur gleichfalls ansteigen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Coefficienten jener Metalle angegeben, deren Atomgewichte die grössten Werte besitzen.

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36**, p. 271—299. 1893.
2) W. Jäger u. H. Diesselhorst, l. c.

Tabelle 1.

Name und Atomgewicht des Metalles	Temperaturcoefficient	
	nach Dewar-Fleming	nach Jäger-Diesselhorst
Pt 195	$367 \cdot 10^{-5}$	$384 \cdot 10^{-5}$
Au 197,2	$377 \cdot 10^{-5}$	$368 \cdot 10^{-5}$
Hg (fest) 200,3	$389 \cdot 10^{-5}$	—
Tl 204,1	$398 \cdot 10^{-5}$	—
Pb 206,9	$411 \cdot 10^{-5}$	$428 \cdot 10^{-5}$
Bi 208	—	$454 \cdot 10^{-5}$

Die Regel wird also ziemlich genau befolgt; nur Gold in der Jäger und Diesselhorst'schen Reihe weicht von ihr ab; wenn man aber berücksichtigt, dass gerade dieses Metall sich nachgewiesenermaassen hervorragend empfindlich gegen Verunreinigungen verhält, so wird man darauf kein grosses Gewicht zu legen haben. Der Wert für Quecksilber im festen Zustand ist einer Untersuchung von Fleming¹⁾ entnommen.

In gleicher Weise befriedigend befolgen die Metalle, deren Atomgewichte zwischen 100 und 120 gelegen sind, die Regel. Es kann dies aus der Tab. 2 ersehen werden.

Tabelle 2.

Name und Atomgewicht des Metalles	Temperaturcoefficient	
	nach Dewar-Fleming	nach Jäger-Diesselhorst
Pd 106	$354 \cdot 10^{-5}$	$368 \cdot 10^{-5}$
Ag 107,9	$400 \cdot 10^{-5}$	$400 \cdot 10^{-5}$
Cd 112	$419 \cdot 10^{-5}$	$424 \cdot 10^{-5}$
Sn 118,5	$440 \cdot 10^{-5}$	$465 \cdot 10^{-5}$

Die Gruppe mit den nächstniedrigeren Atomgewichten enthält neben den magnetischen Metallen, auf die aus dem angeführten Grunde nicht eingegangen werden kann, nur Kupfer und Zink. Kupfer, dessen Atomgewicht 63,6 beträgt, besitzt einen Temperaturcoefficienten von $428 \cdot 10^{-5}$ (D. u. F., J. u. D.), Zink, dessen Atomgewicht 65,4 ist, jedoch nur 406 (D. u. F.),

1) J. A. Fleming, Royal Instit. June 6. 1896; Beibl. 20, p. 885. 1896.

bez. 402 (J. u. D.). Die Untersuchungen fanden auch hier innerhalb der Grenzen 0° und 100° , bez. 18° und 100° statt.

Unter den von den genannten Forschern untersuchten „reinen“ Metallen befinden sich endlich noch Magnesium und Aluminium. Magnesium hat ein Atomgewicht von 24,4 und einen Temperaturcoefficienten von 381 (D. u. F.), Aluminium das Atomgewicht 27,1 und den Temperaturcoefficienten 435 (D. u. F.) bez. $390 \cdot 10^{-5}$ (J. u. D.).

Jäger und Diesselhorst haben neben dem elektrischen Leitvermögen auch das Verhältnis der Leitvermögen für Wärme und Elektricität nach der von F. Kohlrausch¹⁾ angegebenen Methode in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen und wurden dadurch in den Stand gesetzt, auch Angaben über die Wärmeleitfähigkeit zu machen.

Bei einigen Metallen nimmt diese Leitfähigkeit mit der Temperatur zu, bei anderen hingegen ab. Dementsprechend erhält man Temperaturcoefficienten mit positivem oder mit negativem Vorzeichen. Es ergaben sich folgende Beziehungen:

$$\text{Pt : Au : Pb : Bi} = +0,53 : +0,03 : -0,16 : -1,97,$$

$$\text{Pd : Ag : Cd : Sn} = +0,68 : -0,17 : -0,38 : -0,8,$$

$$\text{endlich: Cu : Zn} = -0,26 : -0,15.$$

Die einer und derselben Gruppe angehörigen Metalle mit *hohem Atomgewicht* besitzen also *negative*, jene mit *niedrigem positive Temperaturcoefficienten* des Wärmeleitvermögens; bei den mit mittleren Atomgewichten versehenen Metallen beeinflusst die Temperatur das Leitvermögen nur in geringem Grade. Beachtenswert erscheint, dass Gold hier keine Ausnahme von der Regel macht; andererseits fügen sich Kupfer und Zink ebenso wenig, wie früher.

Dass die Annahme von L. Lorenz²⁾, nach welcher das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten (λ/α) der absoluten Temperatur proportional sein und der Quotient

$$(\lambda/\alpha)_{100} : (\lambda/\alpha)_{180} = 1,29$$

1) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. 1. p. 132. 1900.

2) L. Lorenz, Pogg. Ann. 147. p. 449. 1872.

betragen muss, nicht erfüllt ist, darauf hat schon F. Kohlrausch¹⁾ aufmerksam gemacht. Man erhält vielmehr:

$$\text{Pt : Au : Pb : Bi} = 1,35 : 1,29 : 1,31 : 1,12,$$

$$\text{Pd : Ag : Cd : Sn} = 1,35 : 1,29 : 1,28 : 1,26,$$

$$\text{Cu : Zn} = 1,30 : 1,29.$$

Es genügen also nur die Metalle von *mittlerem* Atomgewicht der Lorenz'schen Bedingung.

Bei der graphischen Darstellung des periodischen Gesetzes pflegt man gewöhnlich zwei Curven zu construiren; die eine giebt die Beziehung der Atomgewichte als Abscissen zu den Atomvolumen, die andere zu den Schmelzpunkten der Elemente als Ordinaten an. Im allgemeinen gilt dann die Regel, dass die Schmelzpunkte der auf der aufsteigenden Volumencurve gelegenen Elemente abnehmen. Unter den hier betrachteten Elementen fügen sich bekanntlich Quecksilber und Thallium nicht in die Regel. Sieht man von ihnen ab, so kann man die Behauptung aufstellen, dass der *Temperaturcoefficient des elektrischen Widerstandes um so grösser wird, je leichtflüssiger das Metall ist.* Es bestehen nämlich für die Schmelzpunkte, absolut gemessen, die Beziehungen:

$$\text{Pt : Au : Pb : Bi} = 2050 : 1845 : 597 : 542^{\circ},$$

$$\text{Pd : Ag : Cd : Sn} = 1973 : 1241 : 591 : 508^{\circ}.$$

Zum Schlusse möge noch auf eine Beziehung der Temperaturcoeffizienten zu einer weiteren physikalischen Eigenschaft der Metalle, nämlich der *Atomwärme* hingewiesen werden. Möglicherweise ist diese Beziehung die wichtigste und kann bei der Weiterausbildung der Elektronentheorie Dienste leisten.

Behn²⁾ hat die specifischen Wärmen von Graphit und einer Reihe von Metallen bei den Temperaturen der sublimirenden Kohlensäure (-79°) und der flüssigen Luft (-186°) einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und gefunden, dass die specifischen Wärmen derjenigen Elemente am meisten von der Temperatur beeinflusst werden, die kleines Atomgewicht oder kleines Atomvolumen besitzen. Treffen kleines Atomgewicht und kleines Atomvolumen zusammen, dann ist der Einfluss der Temperatur am grössten.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 154.

2) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.

Tab. 3 enthält die von Behn gefundenen Werte für die mittleren Atomwärmen zwischen den Grenzen -186° und -79° , und -79° bis $+18^{\circ}$. In der letzten Columne füge ich die „Temperaturcoefficienten der Atomwärmen“, also die Werte für die prozentuelle Zunahme der Atomwärme bei einer Temperatursteigerung von 1° C. hinzu.

Tabelle 3.

Name des Metalles	Mittlere Atomwärme zwischen		Temperaturcoeff. der Atomwärmen zwischen den Grenzen -80° u. -130°
	-79° u. -186°	$+18^{\circ}$ u. -79°	
I. { Pt Pb	5,4	6,1	$180 \cdot 10^{-5}$
	6,0	6,2	$33 \cdot 10^{-5}$
II. { Pd Ag Cd Sn	5,2	6,0	$154 \cdot 10^{-5}$
	5,4	5,9	$98 \cdot 10^{-5}$
	5,6	6,0	$71 \cdot 10^{-5}$
	5,8	6,1	$52 \cdot 10^{-5}$
III. { Cu Zn	4,5	5,6	$244 \cdot 10^{-5}$
	5,2	5,8	$115 \cdot 10^{-5}$
IV. { Mg Al	4,6	5,7	$239 \cdot 10^{-5}$
	4,2	5,3	$262 \cdot 10^{-5}$

Mit Hülfe des Clausius'schen Satzes vom Virial hat Richarz¹⁾ gezeigt, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz nur dann Gültigkeit besitze, „wenn die Verrückungen des Atoms aus seiner Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände von den benachbarten Atomen“.

Der Forderung tragen jene Metalle angenähert Rechnung, die bei grossem Atomgewicht auch grosses Atomvolumen besitzen. Da das Dulong-Petit'sche Gesetz von der Temperatur unabhängig ist, so kann man auch sagen, dass nur diejenigen Metalle sich dem Gesetze fügen, bei denen der Temperaturcoefficient der Atomwärme verschwindet. Unter den Metallen mit grossem Atomgewicht genügen nach Behn Blei und Zinn am besten, Platin und Palladium am wenigsten dieser Bedingung.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 713. 1893.

Vergleicht man die Behn'schen Zahlen mit den Temperaturcoefficienten des elektrischen Widerstandes, so sieht man, dass dem regelmässigen Fallen jener Coefficienten ein regelmässiges Ansteigen dieser entspricht. *Je kleiner mithin bei einem Metalle von grossem Atomgewicht (etwa > 100) die Verrückungen der Atome sind im Verhältnisse zu ihren Abständen von den Nachbaratomen, einen um so grösseren Wert nimmt der Temperaturcoefficient des Widerstandes an.*

Einer weiteren Prüfung könnte die Regel durch Messungen an Iridium (Atomgewicht 193), ferner an Ruthenium (Atomgewicht 101,7), Rhodium (Atomgewicht 103), Indium (Atomgewicht 114) und Antimon (Atomgewicht 120) unterzogen werden. Auch erschien es wünschenswert, an denselben Stücken bei einer Reihe von Temperaturen neben dem Leitvermögen die dazu gehörigen specifischen Wärmen kennen zu lernen.

In welcher Weise sich die Metalle, deren Atomgewicht < 100 sind, verhalten, kann aus dem geringen Material, das sich, abgesehen von den magnetischen Metallen, nur auf vier Metalle, Kupfer und Zink, Magnesium und Aluminium erstreckt, nicht geschlossen werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es in dieser Gruppe Vertreter giebt, deren Temperaturcoefficient unter $1/278$ gelegen ist. Bekanntlich ist der Temperaturcoefficient des Kohlenstoffs sowohl in seiner graphitischen als amorphen Modification negativ¹⁾; das dem Kohlenstoff im Coordinatensystem Atomvolumen—Atomgewicht nahestehende Metall Beryllium (Atomgewicht 9,1) könnte Aufschluss über die Frage geben.

Bei niedriger Temperatur werden die Verrückungen der Atome kleiner; entsprechend müssten auch die Temperaturcoefficienten wachsen. Dem steht aber entgegen, dass mit der Abnahme der Verrückungen auch eine Abnahme der Atomvolumen eintritt.

Graz, Pfingsten 1902.

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. 3. p. 12. 1900.

(Eingegangen 14. Mai 1902.)

Spo
Ein
kür
erk
Fol
Kön
hin
wer
inn
ist,
Flü
we
and
un
flä
and
ein
trit
and
wei
un
un
ba
„L
W
fla
jet
Se
let
Ve
org
sto
ob
du
No
p

**10. Ueber das spontane Sinken
der Oberflächenspannung von Wasser, wässerigen
Lösungen und Emulsionen;
von Agnes Pockels.**

Vorbemerkungen.

Wie bekannt, ist die Oberflächenspannung des Wassers einer gewissen Veränderlichkeit unterworfen, und dasselbe gilt von Glycerin, Quecksilber¹⁾ und wahrscheinlich allen flüssigen Metallen, während ich bei allen Flüssigkeiten von geringer Cohäsion, wie Oel, Alkohol, Benzol, Petroleum, Aethyläther, niemals eine Veränderlichkeit nachzuweisen vermocht habe.

Da diese Veränderungen erwiesenermaassen von Verunreinigungen der Oberfläche herrühren, welche die Spannung vermindern, so ist bei wässerigen Flüssigkeiten stets das Maximum der Oberflächenspannung als das Maass für die innere Cohäsion zu betrachten. Die Abweichung von der Maximal- oder Normalspannung nenne ich die „Anomalie“ der Oberfläche.

Eine neugebildete Oberfläche ist im Augenblicke ihrer Entstehung normal, bleibt dies aber auch zunächst noch bei geringer Verunreinigung. Erst bei einem für jede Substanz bestimmten Grade der Verunreinigung²⁾ fängt die Oberflächenspannung, die vorher kaum eine nachweisbare Abnahme zeigte, plötzlich stark an zu sinken: die Oberfläche befindet sich nun im anomalen Zustande, in welchem jede Ausdehnung oder Contraction derselben eine merkliche Spannungsänderung hervorruft.

Infolge der Spannungsdifferenzen findet auf anomalen Oberflächen auch eine besondere Art der Strömung statt, durch welche zuerst meine Aufmerksamkeit auf dieses Gebiet gelenkt wurde. Diese Strömungen, welche besonders beim

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 46. p. 152. 1892.

2) A. Pockels, Nature 46. p. 418. 1892.

Eintauchen und Herausziehen benetzter Körper auffallen, sind kürzlich von Hrn. F. Nansen ausführlich beschrieben und erklärt worden.¹⁾ Hier sei darüber nur bemerkt, dass ich im Folgenden jede Strömung, die beim Eintauchen eines festen Körpers nach demselben hin, oder beim Herausziehen von ihm hinweg gerichtet ist, als *normale Oberflächenströmung* bezeichnen werde, da eine solche Strömung mit der durch Reibung in der inneren Flüssigkeitsmasse erzeugten Bewegung gleichgerichtet ist, jede Strömung dagegen, die (unabhängig von den tieferen Flüssigkeitsschichten) beim Eintauchen von dem Körper hinweg, beim Herausziehen nach demselben hin gerichtet ist, als *anomale Oberflächenströmung*.

Ausgleichende Strömungen von stärker zu schwächer verunreinigten Stellen finden auch auf normalen Wasseroberflächen statt, doch sind sie hier wesentlich schwächer als auf anomalen. So hört die anomale Strömung beim Herausziehen eines benetzten Körpers im normalen Zustande auf. Dagegen tritt auf schwach verunreinigten Wasseroberflächen häufig eine anomale Strömung beim Eintauchen *unbenetzter* Körper auf, welche davon herröhrt, dass der Körper minimale Mengen verunreiniger Substanzen an die Wasseroberfläche abgibt, und welche ich (zum Unterschiede von der Ausbreitung sichtbarer, cohärenter Flüssigkeitsschichten auf Wasser) als „Lösungsstrom“ bezeichnet habe. Substanzen, welche auf Wasser Lösungsströme hervorzurufen und dadurch seine Oberflächenspannung zu beeinflussen vermögen, sind, soviel ich bis jetzt feststellen konnte: Fette, Fettsäuren (feste wie flüssige), Seifen, Harze, Gerbsäure, Eiweiss und leimartige Stoffe. Bei letzteren ist es noch zweifelhaft, ob nicht zufällig beigemengte Verunreinigungen die Wirkung hervorbringen.

Alle anderen Körper, z. B. Glas, Metalle, überhaupt anorganische Substanzen, Kohle, Pflanzenfaser, Kohlenwasserstoffe geben nur dann Lösungsströme, wenn sie durch eine der obigen „wirk samen Substanzen“ entweder oberflächlich oder durch die ganze Masse verunreinigt sind.

1) F. Nansen, On hydrometers and the surface tension of liquids. Norwegian North Polar Expedition 1893—1896. Scientific Results 10. p. 61. 1900.

I. Wasser.

Vielfach ist beobachtet worden, dass die Oberflächenspannung des Wassers beim Stehen an der Luft mehr oder weniger schnell abnimmt. Als Quelle der Verunreinigung, welche diese Abnahme verursacht, kommt dreierlei in Betracht: 1. die Gefässwände, 2. der Staub aus der Luft und 3. aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche gelangende Substanzen.

Füllt man ein beliebiges, durch Auswaschen und Trocknen mit einem reinen Tuche gereinigtes Glas- oder Porzellangefäss mit Wasser, so erhält man in der Regel eine anomale, also stark verunreinigte Oberfläche; und diese *sogleich vorhandene* Verunreinigung röhrt natürlich vom Gefäss her, von dessen Wänden beim Steigen des Wassers ein Lösungsstrom ausgeht. Dieser Effect ist natürlich desto grösser, je enger das Gefäss im Vergleich mit der Höhe ist, am grössten also beim Steigen der Flüssigkeit in einer Röhre. Zu vermeiden wäre derselbe nur, wenn die Oberfläche des Gefäßes vollkommen frei von organischer Verunreinigung wäre, was außer durch Glühen schwer zu erreichen ist.

Aber auch wenn nach beendet Füllung des Gefäßes die Wasseroberfläche durch Abstreifen frisch gereinigt wird, tritt allmählich wieder eine Zunahme der Verunreinigung ein, und auch diese röhrt vielleicht zum grössten Teil von den Gefässwänden her. Glas und Metalle, die mit einer oberflächlichen Schicht „fettiger“ Substanzen behaftet sind, geben diese nämlich nicht nur beim Eintauchen, sondern auch bei ruhiger Berührungen an die Wasseroberfläche ab. Auch fand ich in Uebereinstimmung mit der Annahme Nansen's, dass die Wirkung so lange fort dauert, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Verunreinigung des festen Körpers und derjenigen der Wasseroberfläche hergestellt hat, was häufig schon im normalen Zustande, manchmal bei stärkerer Verunreinigung aber auch erst bei einer gewissen Anomalie eintritt.

Um die Zunahme der Verunreinigung stehender Wasseroberflächen schon vor dem Sinken der Spannung zu verfolgen, bediente ich mich einer Rinne mit verschiebbarer

Scheidewand¹⁾), die sich von derjenigen, die Hr. Nansen später unabhängig von mir construirt hat, nur durch die einfachere Form des Schiebers (nur aus einem Messingstreifen von 1 cm Breite bestehend) unterscheidet. Nachdem durch wiederholtes Abstreifen mit dem Schieber die Wasseroberfläche vollständig gereinigt war, wurde derselbe in der Mitte der 70 cm langen Rinne aufgelegt und dann immer nach Ablauf von 10 Min. so weit nach rechts geschoben, bis der dort am äussersten Ende angebrachte Adhäsionsring einer kleinen Cohäsionswaage abriss. Das Laufgewicht der Waage war dabei so gestellt, dass es bei normaler Oberflächenspannung gerade noch getragen wurde. Man erhält so durch Ablesung der an der Vorderseite der Rinne angebrachten Scala die jeweilige Länge der anomalen Oberfläche in Centimetern, deren Verhältnis zur ursprünglichen Oberflächenlänge die „relative Verunreinigung“ giebt. Wegen des von dem Platindrahtinge von 6 mm Durchmesser beanspruchten Flächenraumes kann der Messingstreifen natürlich nicht ganz bis ans Ende geschoben werden, sodass die Verunreinigung erst messbar wird, wenn die Länge der anomalen Oberfläche 2 cm und darüber beträgt. Um zu controliren, ob die Verunreinigung auf der ganzen Oberfläche gleichmässig stattfand, wurde dieselbe Beobachtung jedesmal auch noch auf der linken Seite der Rinne ausgeführt.

Als Beispiel möge eine Beobachtungsreihe angeführt werden, die mit Leitungswasser auf diese Weise erhalten wurde.

Verflossene Zeit in Minuten	Länge der anomalen Oberfläche	
	Links	Rechts
0	0 cm	0 cm
10	2 $\frac{1}{4}$	2
20	3 $\frac{1}{2}$	3
30	5	4
40	6	5 $\frac{1}{2}$
50	7 $\frac{1}{4}$	6 $\frac{1}{2}$
60	8 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{2}$
70	9 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$

1) A. Pockels, *Nature* 43. p. 437. 1891; *Wied. Ann.* 67. p. 668. 1899.

Die Länge der anomalen Oberfläche nimmt anfangs am schnellsten, später immer langsamer zu; nach 8 Stunden betrug sie erst 24 cm, sodass die Oberfläche noch immer nicht anomalous war. Wurde die Oberfläche statt 35 cm 50 cm lang gemacht, so betrug die Länge der anomalen Oberfläche nach 20 Min. gewöhnlich 4—6 cm; zuweilen wurden aber auch grössere Werte erhalten, je nach der besseren oder schlechteren Reinigung der Rinne.

Um die hierbei immer noch vorhandene Mitwirkung der Gefässwände ganz auszuschliessen, gibt es zwei Mittel: einmal die Anwendung eines frisch gebrühten Gefässes und zweitens eines solchen, dessen Wände nach teilweisem Ausgiessen der Flüssigkeit vollkommen benetzt bleiben. Die erste, von Nansen¹⁾ angewandte Methode wurde von mir nur einige Male zur Controle herangezogen, und gebrühte Porzellannäpfchen, in welche aus einer engen Ausflussröhre Wasser gegossen war, ergaben dieselben Resultate, wie das zweite Verfahren.

Dieses besteht darin, dass ein vorher gut gereinigtes Glas mit nassem Sand ausgerieben²⁾ und gut ausgespült wird, wodurch man eine vollkommene Benetzbarkeit erzielt. Darauf füllt man es mit dem zu untersuchenden Wasser, lässt dies so lange überfließen, bis die Oberfläche sicher rein ist, und giesst zuletzt einen Teil davon wieder aus. Die benetzte Glaswand kann keine Verunreinigung an die Wasseroberfläche abgeben, und das nachherige Trockenwerden derselben scheint hieran auch nichts zu ändern.

In so behandelten, in einem Wohnraum offen hingestellten Gläsern wurde die Oberflächenspannung des Leitungswassers in 2—4 Tagen anomalous, in dem unbefeuerten Raume eines Nebengebäudes erst nach 9 Tagen. Waren die Gläser mit Papier bedeckt, so blieb die Oberflächenspannung stets länger normal, als in offenen Gläsern, und in einem mit einer gut schliessenden Glasplatte bedeckten Glase war sie noch nach 12 Tagen unverändert.

1) F. Nansen, Norweg. North Polar Exped., Scient. Results 10. p. 61. 1900.

2) A. Pockels, Wied. Ann. 67. p. 671. 1899.

Hieraus ist zu schliessen, dass auch der Staub, der aus der Luft auf das Wasser fällt, ein Sinken der Oberflächenspannung hervorbringt, doch nur sehr langsam und nach sehr ungleicher Zeit, die von der Menge und der Art des am Beobachtungs-orte vorhandenen Staubes abhängt; dass aber bei Ausschluss der Wirkungen von Staub und Gefässwänden die Oberflächenspannung von reinem Wasser sich beim Stehen an der Luft überhaupt nicht ändert, wie dies auch Nansen gefunden hat.

Dass dies jedoch nicht für jedes Wasser gilt, geht aus Vergleichen hervor, die mit folgenden verschiedenen Wasserarten angestellt wurden: 1. Unfiltrirtes Flusswasser; 2. dasselbe Flusswasser durch Absetzen in Klärteichen und Kiesfilter gereinigt (Leitungswasser); 3. Leitungswasser, das durch Einröhren von Sand getrübt war; 4. Leitungswasser, in dem 48 Stunden lang einige Pflanzenstengel gestanden hatten; 5. durch Filtrirpapier gegangenes Leitungswasser.

Diese verschiedenen Wasserarten wurden in der beschriebenen Weise in bedeckten Gläsern hingestellt und nach 24 Stunden ihre Oberflächenspannung mit der auch für die Rinnenversuche benutzten kleinen Waage untersucht.¹⁾ Aus dem Abreissgewicht der letzteren ergaben sich durch Reduction nach einer empirischen Tabelle folgende relative Spannungen (T), bezogen auf die normale Oberflächenspannung des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit.

Flüssigkeit	T nach 24 Std.
Flusswasser	0,985
Leitungswasser	1,000
Durch Sand getrübtes Leitungswasser . .	1,000
Pflanzenstoffe enthaltendes Leitungswasser	0,892
Durch Papierfiltrirtes Leitungswasser . .	0,940

Dieselben Flüssigkeiten, mit Hinzunahme von destillirtem Wasser, wurden auch in der Rinne verglichen, wo sich bei 50 cm langer Oberfläche nach 20 Min. die Länge der anomalen Oberfläche (O) folgendermaassen ergab.

1) Der Grund, warum diese sowie alle folgenden Beobachtungen mit einer solchen kleinen Hülfswaage angestellt wurden, war, abgesehen von der schnelleren Handhabung, dass durch das Heben und Senken grösserer Ringe oder Platten die Anomalie der zu untersuchenden Oberfläche verändert wird.

Flüssigkeit	O
Destillirtes Wasser	9 cm
Flusswasser	12
Leitungswasser	5
Durch Sand getrübtes Leitungswasser .	5
Durch Pflanzen getrübtes Leitungswasser	20
Durch Papier filtrirtes Leitungswasser .	11

Der Beobachtung jeder Flüssigkeit ging ein Controlversuch mit Leitungswasser unmittelbar vorauf. Gab letzteres einen von 5 cm etwas abweichenden Wert, so wurde der Wert des anderen Wassers um ebensoviel corrigirt.

Aus diesen Vergleichungen ergiebt sich, dass auch *innere Verunreinigungen des Wassers ein Sinken der Oberflächenspannung zu bewirken vermögen*. Ob es sich dabei um gelöste oder suspendirte Substanzen handelt, geht aus diesen Versuchen nicht hervor. Dass es nicht auf den quantitativen Gehalt an gelösten Stoffen überhaupt ankommt, beweist die schnellere Zunahme der Oberflächenverunreinigung des destillirten Wassers gegenüber dem Leitungswasser. Durch die Kiesfilter des Wasserwerkes wurde die Oberflächenwirkung vermindert, während sie andererseits durch Papierfilter stets vermehrt wurde. Jedenfalls aber reagirt die Wasseroberfläche nicht auf mineralische Suspensionen, während bei Trübung des Wassers durch verwesende Pflanzenteile sehr starke Wirkungen erzielt werden konnten.

Was nun das von Nansen beobachtete *spontane Steigen* der Spannung künstlich verunreinigter Wasseroberflächen betrifft, so ist dasselbe auch von mir oft bemerkt worden. Jedoch scheint es mir sehr fraglich, ob das Steigen, wie Nansen annimmt, auf eine Absorption der Verunreinigung durch die Gefäßwände zurückzuführen ist, da ich bei mit Oel anomal gemachten Oberflächen in geglühten Porzellanschälchen innerhalb 8 Stunden nicht das geringste Steigen beobachten konnte.

In einer früheren Untersuchung¹⁾ habe ich gefunden, dass die Spannung einer anomalen Wasseroberfläche in der Regel, wenn sie durch Ausdehnung der Oberfläche erhöht worden ist,

1) A. Pockels, Nature 48. p. 152. 1893.

nachträglich wieder etwas sinkt, und wenn sie durch Contraction erniedrigt wurde, wieder steigt. Dieses Zurückgehen der Spannung wurde nicht nur in der Rinne, sondern auch in anderen Gefässen mit abgeschlossener Oberfläche beobachtet, ist also nicht etwa durch das mangelhafte Schliessen der Scheidewände zu erklären und kann oft ziemlich lange andauern. Es hängt nach meiner Auffassung damit zusammen, dass die anomale Oberflächenhaut nicht homogen, sondern durch feine Tröpfchen oder feste Partikelchen getrübt ist. Wird nun durch Ausdehnung die Spannung vergrössert, so gehen von diesen Teilchen Lösungsströme aus, wird sie dagegen durch Contraction vermindert, so schlagen sich die vorher gleichmässig verteilten Substanzen auf den Teilchen nieder, indem sie dieselben vergrössern. Die Spannung steigt hierbei wieder, da sie nur durch die Menge der *gleichmässig verteilten* (gelösten) Substanz pro Quadratcentimeter bestimmt wird. Die Analogie dieser Erscheinungen mit Lösungsvorgängen ist so gross, dass die Anwendung des von mir vorgeschlagenen Ausdrucks „Lösungsstrom“ für die Ausbreitung minimaler Mengen anomalieerzeugender Substanz auf der Wasseroberfläche vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint.¹⁾

In vielen Fällen kann auch das freiwillige Steigen der Spannung stehender Oberflächen seinen Grund darin haben, dass die verunreinigende Substanz durch Verdunstung oder durch Lösung in der inneren Flüssigkeit aus der Oberflächenschicht verschwindet, wie dies z. B. bei Palmitinsäure und Colophonium der Fall zu sein scheint.

II. Salzlösungen.

Löst man in Wasser Salze oder Zucker, so wird dadurch das freiwillige Sinken der Oberflächenspannung im allgemeinen sehr beschleunigt, wie zuerst von G. Quincke²⁾ festgestellt worden ist.

Bei allen von mir untersuchten Lösungen (Soda, Kochsalz, Zucker, Borax, Kaliumnitrat, chlorsaures Kalium, salicyl-

1) Auch A. Oberbeck (Wied. Ann. 49. p. 366. 1893) hat die Vermutung ausgesprochen, dass es sich bei den sehr dünnen Öelschichten um eine Lösung handelt.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 568. 1877.

saures Natrium) nahm die Oberflächenverunreinigung stets viel schneller zu, als bei reinem Wasser, sodass bei starken Lösungen oft schon nach wenigen Minuten die Spannung zu sinken begann. Die stärkste Wirkung zeigten meist solche Lösungen, die etwas getrübt erschienen, doch auch ganz klar aussehende, wie die von chlorsaurem Kalium und eine gesättigte NaCl-Lösung, die aus klaren Steinsalzstücken hergestellt war, sowie durch Papierfilter geklärte Kochsalzlösung hatten nach 12ständigem Stehen in bedecktem Glase eine stark erniedrigte Oberflächenspannung.

Dass dies jedoch nicht durch die gelösten Salze selbst verursacht wird, geht schon aus der Unregelmässigkeit der Resultate bei gleicher Concentration der Lösung und besonders aus der Thatsache hervor, dass, wenn die gesunkene Oberflächenspannung öfter hintereinander wieder normal gemacht wird, *das spontane Sinken jedesmal schwächer ausfällt*.

Die Wiederherstellung der normalen Spannung einer Flüssigkeitsoberfläche in einem Glase erreicht man in einfachster Weise durch das bereits 1893¹⁾ von mir angewendete und auch von Nansen²⁾ empfohlene Eintauchen und Herausziehen von trocknen Papierstreifen (das Papier darf jedoch nicht unbenetzbar sein). Man erhält hierdurch zwar keine vollkommen reine Oberfläche, kann aber wenigstens die Spannung immer wieder auf ihren Maximalwert bringen.

Dies wurde mit verschiedenen Lösungen zweimal täglich ausgeführt und jedesmal nach 12 Stunden die Oberflächenspannung mit der Cohäsionswaage gemessen. Die Spannung der gesättigten NaCl-(Steinsalz)-Lösung sank das erste Mal von dem normalen Werte 1,16 auf 0,89 der normalen Cohäsion des Wassers, dann jedes folgende Mal etwas weniger tief und das 22. Mal gar nicht mehr. Ebenso fiel die Spannung einer Sodalösung das erste Mal von 1,15 auf 0,79, nach 16 maliger Wiederholung gar nicht mehr; die einer Lösung von chlorsaurem Kalium fiel das erste Mal von 1,00 auf 0,66, zuletzt blieb auch sie constant; und so schien bei allen untersuchten

1) A. Pockels, *Nature* 48. p. 153. 1893.

2) F. Nansen, *Norweg. North Polar Exped., Scientific Results* 10. p. 61. 1900.

Lösungen die wirksame Substanz durch langes Stehen unter Normalerhaltung der Oberfläche erschöpflich zu sein.

Ein anderes Mittel, die Salzlösungen von denjenigen Stoffen zu befreien, welche das Anomalwerden der Oberfläche bewirken, besteht im Filtriren durch frisch ausgeglühte Holzkohle, die fein pulverisiert in ca. $\frac{1}{8}$ cm hoher Schicht zwischen zwei Sandschichten in einen Glastrichter gebracht wurde. Die untere Sandschicht ruhte auf gröberen Kohlenstücken, die sich nach unten immer dicker werdend im Ausflussrohre festklemmten. Die vorsichtig aufgegossenen Lösungen tropften durch diese Filter nur sehr langsam hindurch. Die mit einer gesättigten Boraxlösung sowie ziemlich concentrirten Lösungen von Kochsalz und Soda erhaltenen Ergebnisse waren folgende, wobei die Oberflächenspannungen wie oben in relativem Maass ausgedrückt sind:

	Kochsalz		Soda		Borax	
	unfiltrirt	filtrirt	unfiltrirt	filtrirt	unfiltrirt	filtrirt
Normale Spannung	1,10	1,10	1,05	1,05	1,01	1,01
Nach zwölf Stunden	0,92	1,10	0,68	1,04	0,84	1,01

Der endgültige Wert der Oberflächenspannung einer Lösung schien nach acht Stunden immer schon erreicht zu sein.

Ob die gelöste Substanz an und für sich die normale Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt, wie salicylsaures Natron, oder erhöht, wie die obigen drei Salze, ist auf das freiwillige Sinken derselben ohne Einfluss.

Durch Thonfilter wurde die Abnahmetendenz der Oberflächenspannung ebenfalls verringert, wenn auch nicht vollständig aufgehoben.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass es sich in der Hauptsache um suspendirte Teilchen wirksamer Substanzen handelt, die mit den löslichen Salzen zugleich in das Wasser gelangen. Dass die Wirkung allein von suspendirten Teilchen herrührt, ist jedoch aus den Versuchen nicht zu schliessen, da auch gelöste Stoffe in manchen Fällen durch Kohlenfilter zurückgehalten werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es überhaupt lösliche Stoffe giebt, die vom Innern der Lösung aus in der fraglichen Weise auf die Oberfläche wirken können, und andererseits, ob durch absichtlich hergestellte Suspensionen ähnliche Wirkungen zu erzielen sind. Diese beiden Fragen habe ich durch die folgenden Versuche zu beantworten gesucht.

III. Lösungen wirksamer Substanzen.

Dass die Oberflächenspannung von Seifenlösungen für gewöhnlich anomal ist und nur durch starke Ausdehnung oder Neubildung der Oberfläche für kurze Zeit erhöht werden kann, ist bereits durch Lord Rayleigh's Untersuchung¹⁾ bekannt. Da jedoch die Seifenlösungen selbst in destillirtem Wasser stets ein trübes Aussehen haben, so schien es mir möglich, dass hier trübende, nicht eigentlich gelöste Teilchen die Ursache der Oberflächenwirkung seien, und ich versuchte daher, klare Lösungen von ähnlichen Eigenschaften herzustellen, indem ich Wasser auf Harzen und festen Fettsäuren einige Tage stehen liess.

Schellackblätter, schwach zerkleinerte Mastixkörner und mässig grosse Stücke frisch zerschlagenen Colophonums wurden je 2 cm hoch in ein sorgfältig gereinigtes Glas geschichtet, und nachdem durch wiederholtes Abspülen der feine Harzstaub entfernt war, das Glas mit Wasser gefüllt und mit einer auf dem geschliffenen, benetzten Rande aufliegenden Glasplatte geschlossen. Nach 3—6 Tagen wurden die klar ausschenden Flüssigkeiten vorsichtig abgegossen. Bei Palmitin- und Stearinäure wurden Boden und Seitenwände eines Becherglases mit einer Schicht geschmolzener Säure überzogen; nachdem diese erstarrt, wurde das Glas mit Wasser gefüllt und zwei Tage bedeckt hingestellt.

Ferner wurden Versuche mit Gerbsäure-, Eiweiss- und Gelatinelösungen angestellt. Erstere wurde durch Einröhren von 20 g Tanninpulver in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser erhalten, welches mehrere Tage darauf stehen blieb, bis die gelbbraune Lösung sich geklärt hatte. Durch Verdünnung dieser Lösung wurde eine zweite von der halben Concentration hergestellt. Ein wässriger Auszug von Eichenrinde gab sehr ähnliche Resultate.

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 47. p. 281. 1890.

Die Lösungen von Hühnereiweiss sind immer schwach trübe. Zur Entfernung schwebender Hautstücke wurden sie durch Papierfilter gegeben. Die Gelatine wurde in kochendem Wasser aufgelöst und untersucht, sobald sie auf die Zimmertemperatur von 15° erkaltet war, bei welcher sämtliche Beobachtungen angestellt wurden. Sie war dann noch dünnflüssig und ziemlich klar; die Gelatinirung und stärkere Trübung erfolgte erst nach längerem Stehen.

Alle Lösungen wurden mit Leitungswasser hergestellt, nur zu den Fettsäuren und der zum Vergleich hinzugenommenen Seifenlösung wurde destillirtes Wasser benutzt.

Die Ausführung der Beobachtungen geschah in der Weise, dass ein gut gereinigtes Becherglas mit abgeschliffenem Rande mit der betreffenden Flüssigkeit bis zum Ueberfliessen gefüllt und durch Abstreifen mittels Messingschiebers eine frische Oberfläche gebildet wurde. Die Oberflächenspannung wurde dann wie oben gemessen, zunächst so schnell als möglich nach dem Abstreifen (nach etwa 5—10 Secunden), dann wieder nach einer Minute, nach zehn Minuten, einer Stunde und acht Stunden. In der folgenden Zusammenstellung der Resultate bedeutet *A* die ursprünglich erhaltene Harzlösung und *B* eine verdünnte von halber Concentration. Bei den stärker löslichen Substanzen ist die Gewichtsmenge in Gramm pro Liter bemerkt.

Gelöste Substanz	Verflossene Zeit				
	5—10 Sec.	1 Min.	10 Min.	1 Stunde	8 Stunden
Colophonium <i>A</i>	0,95	0,78	0,75	0,74	0,71
<i>B</i>	0,99	0,89	0,85	0,83	0,77
Mastix <i>A</i>	0,97	0,90	0,84	0,78	0,76
<i>B</i>	1,00	0,97	0,88	0,81	0,78
Schellack	1,00	1,00	0,99	0,93	0,87
Palmitinsäure	0,87	0,77	0,69	0,65	0,62
Stearinsäure	1,00	1,00	0,99	0,92	0,87
Tannin 80 g	0,75	0,66	0,60	0,56	0,54
" 40 g	0,84	0,68	0,60	0,56	0,55
Gelatine 10 g	0,92	0,88	0,79	0,73	0,69
Eiweiss 11 g	0,99	0,85	0,82	0,78	0,75
" 2,4 g	1,00	0,93	0,85	0,83	0,81
Seife 0,1 g	0,84	0,50	0,49	0,49	0,49

Diese Tabelle zeigt, dass in der That die Oberflächenspannung von Lösungen gewisser organischer Stoffe von selbst beim Stehen abnimmt und sich auf einen, von der Substanz und Concentration abhängigen definitiven Wert (T_d) einstellt. Anfangs ist die Abnahme stets am schnellsten, sodass bei den stark wirkenden Lösungen die Normalspannung (T_n) mit dem hier angewandten Verfahren überhaupt nicht zu erreichen war. Soweit dieselbe beobachtet werden konnte, schien sie meist nur unbedeutend von der des reinen Wassers abzuweichen, mit Ausnahme der Gelatine, bei welcher die anfangs gemessene Spannung 0,92 normal zu sein schien.

Es möge noch besonders hervorgehoben werden, dass es sich bei der hier behandelten Erscheinung der freiwilligen Anomalie nicht um einen Einfluss der betreffenden Substanz auf die innere Cohäsion handelt. Geringe Spuren von Alkohol oder Campher setzen zum Beispiel ebenfalls die Oberflächenspannung des Wassers stark herab, doch ist bei diesen Lösungen kein Unterschied zwischen einer frisch gebildeten Oberfläche und einer schon längere Zeit bestehenden zu bemerken. Hier röhrt also die Verminderung der Spannung von einer Änderung der Cohäsion und nicht von einer Anomalie der Oberfläche her. Ob man es mit ersterer oder letzterer zu thun hat, ist leicht an der normalen oder anomalen Oberflächenströmung zu erkennen.

Harze, Palmitin- und Stearinäure lösen sich offenbar nur in ganz geringen Spuren im Wasser; doch dass wirklich eine Lösung stattfand, beweist eben die Oberflächenwirkung, sowie in einigen Fällen der Geruch. Vielleicht löst sich auch nicht das Harz als Ganzes, sondern nur irgend ein Bestandteil desselben.

Auf Eiweisslösungen bildet sich zugleich mit dem Sinken der Spannung eine starre oder wenigstens sehr zähe Haut, die bei Harzlösungen nur auftritt, wenn die anomal gewordene Oberfläche nachträglich verkleinert wird. Das Starrwerden der Oberfläche der Eiweisslösungen fand innerhalb einiger Minuten statt, weshalb die weiteren Spannungsmessungen dann sehr ungenau waren. Auf verdünnten (blassgelben) Gerbsäurelösungen bildet sich ebenfalls eine starre Haut; bei den in der Tabelle angegebenen stärkeren Concentrationen indess blieb die Oberfläche auch nach langem Stehen stets beweglich.

Aenderung der Concentration scheint sowohl bei den Gerbsäurelösungen als bei den übrigen mehr die anfängliche Geschwindigkeit des Sinkens als die definitive Anomalie zu beeinflussen.

Wurde die Oberfläche einer Colophoniumlösung in der Rinne stark verkleinert, sodass $T < T_d$ wurde, so stieg die Spannung wieder von selbst auf 0,71. Ob ähnliches von allen wirksamen Lösungen gilt, ist bisher noch nicht festgestellt worden, doch ist es sehr wahrscheinlich.

IV. Emulsionen.

Wenn in Wasser Teilchen einer wirksamen Substanz, wie Fett oder Harz, schwelen, und die Substanz zugleich eine solche ist, gegen welche Wasser eine schwache Adhäsion hat, so werden diejenigen Teilchen, welche von unten der Oberfläche sehr nahe kommen, sodass sie nur noch von einer ganz dünnen Wasserschicht bedeckt sind, diese Schicht durchbrechen, indem sich das Wasser mit Randwinkel von ihnen zurückzieht, und werden auf der Oberfläche schwimmend Lösungsströme geben. Da nun die Oberfläche von Fetten, Fettsäuren und Harzen in der That nicht durch Wasser benetzbar ist, so war zu erwarten, dass Trübungen oder Emulsionen dieser Substanzen ein starkes freiwilliges Sinken der Spannung zeigen würden.

In der That findet bei diesen Emulsionen meist ein so rasches Sinken statt, dass die normale Spannung überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Das Sinken ist anfangs am schnellsten und wird langsamer, wenn die Oberflächenspannung sich dem definitiven Werte T_d nähert, auf welchem sie zuletzt stehen bleibt. Wird sie dagegen durch Contraction der Oberfläche noch unter T_d erniedrigt, so steigt sie von selbst wieder bis auf diesen Wert, und zwar ebenfalls mit abnehmender Geschwindigkeit. Der Wert T_d ist jedoch nur bei sehr starken Trübungen scharf bestimmt und scheint desto niedriger zu sein, je grösser die Concentration der Emulsion ist.

Es wurden z. B. folgende definitive Spannungen beobachtet: bei einer Oelemulsion 0,60—0,62, bei einer Oelsäureemulsion 0,48, einer durch Schütteln mit heissem Wasser und wieder Erkalten lassen hergestellten Stearinsäureemulsion 0,56, bei Kuhmilch

zwischen 0,57 und 0,63, etwa 0,58. Ferner bei einer durch Vermischung einer alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen Palmitinsäureemulsion 0,44 oder mit weniger Alkohol 0,62, bei ebenso hergestellter Emulsion von Colophonium 0,68 und von Schellack 0,72. Mit Alkohol hergestellte Stearinsäureemulsion wirkte merkwürdigerweise nicht auf die Oberfläche.

Etwas eingehender wurde die Mastixtrübung untersucht. Zunächst wurde festgestellt, dass solange die Normalspannung überhaupt zu erreichen war, dieselbe von dem Grade der Trübung unabhängig und nur durch den Alkoholgehalt bestimmt war. Annähernd durfte dies daher auch für die stärkeren Trübungsgrade vorausgesetzt werden.

Dann wurde T_d nach achtständigem Stehen gemessen erstens bei Zusatz von einigen Cubikcentimetern mastixhaltigen Alkohols, zweitens indem eine starke alkoholische Mastixlösung nur tropfenweise zugesetzt wurde, wobei die bez. Maximalspannungen $T_n = 0,88$ und gleich 1 waren.

I. Mit viel Alkohol	$T_n = 0,88$,
Schwache Trübung	$T_d = 0,73$,
Starke Trübung	$T_d = 0,69$.
II. Mit sehr wenig Alkohol	$T_n = 1$,
Schwache Trübung, kaum oder gar nicht sichtbar	$T_d = 0,88$,
Schwach blaue Trübung	$T_d = 0,81$,
Stark blaue Trübung	$T_d = 0,76$.

Später wurden noch in der Rinne Beobachtungen an folgenden Emulsionen gemacht.

I. $1/2$ g Mastix in 20 ccm Alkohol, davon 20 ccm in 1 Liter Wasser, $T_n = 0,90$.

Die Spannung sank nach der Ausdehnung augenblicklich auf 0,86, sodass die Normalspannung nicht erreicht werden konnte, und im Laufe einiger Minuten auf 0,77. Nach voraufgegangener Contraction stieg sie auf etwa 0,73.

II. $1/2$ g Mastix in 30 ccm Alkohol, davon 10 ccm in 1 Liter Wasser, $T_n = 0,945$.

Die Spannung fiel in einigen Minuten auf 0,78 und stieg bis auf 0,76.

III. 50 mg Mastix in 20 ccm Alkohol. Von dieser Lösung wurden 16 Tropfen einem Liter Wasser zugesetzt, wobei die

Trübung unsichtbar und $T_s = 1$ blieb. Die Wirkung dieser äusserst schwachen Trübung war noch hinreichend, um die Oberfläche in einer halben Stunde anomal zu machen. Die absolute Harzmenge pro ccm Wasser betrug in derselben, da ungefähr 45 Tropfen der Lösung 1 ccm ausmachten, also ein Tropfen $\frac{1}{18}$ mg, 16 Tropfen 0,888 mg Mastix enthielten, 0,000888 mg, in Wirklichkeit etwas weniger, da das abgewogene Harz bei der Auflösung im Alkohol einen Rückstand liess.

Da, wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, Colophonium und Mastix spurenweis in Wasser löslich sind, so müssen sich natürlich auch die Emulsionsteilchen in dem umgebenden Wasser lösen, und man könnte vermuten, dass hierauf die Oberflächenswirkung von Harz- und anderen Emulsionen zurückzuführen sei. Für die Colophonium- und Palmitinsäure-emulsion würde diese Erklärung wohl ausreichen, doch kaum für diejenigen von Schellack und Stearinäure. Die Oberflächenspannung von Schellacktrübungen sank ebenso rasch, wie die der übrigen Harztrübungen, während ich mit Lösungen desselben nur sehr schwache Wirkungen erhalten konnte.

Mit Mastixtrübungen wurden zur Prüfung der Frage Filtrirversuche angestellt. Die zur Reinigung der Salzlösungen verwendeten Kohlenfilter liessen die Trübung fast unverändert durch; durch Thonzellen dagegen wurde die Flüssigkeit, wenn die Harzteilchen nicht zu fein waren, geklärt und verlor damit auch den grössten Teil ihrer Oberflächenswirkung. Hiernach scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass sowohl feste als flüssige suspendirte Teilchen auch direct auf die Oberflächenspannung wirken. Es kann somit die Verunreinigung, welche die Oberfläche von Wasser und wässerigen Salzlösungen aus der inneren Flüssigkeit empfängt, ebensogut von suspendirten als von gelösten Substanzen ausgehen.

Ob nun vielleicht die Oberflächenswirkung der colloidalen Lösungen ebenfalls auf ihre innere Inhomogenität oder Trübung zurückzuführen, und wie der Vorgang bei den Harz- und Fettsäurelösungen zu denken ist, darüber möchte ich noch keine bestimmte Ansicht aussprechen. Nur soviel kann behauptet werden, dass, wenn einer wässerigen Flüssigkeit, sei es in suspendirter oder in gelöster Form eine Substanz beigemengt ist, die mit einer reinen Wasseroberfläche in Berührung gebracht

einen Lösungsstrom erzeugen würde, diese wässrige Flüssigkeit ein spontanes Sinken der Oberflächenspannung zeigt.

Auf eine nicht uninteressante Folge der Oberflächenanomalie der Emulsionen möge zum Schluss noch hingewiesen werden. Wird die Oberfläche einer Emulsion stark verkleinert, nachdem sie schon einige Zeit bestanden hat, so werden die auf ihr angesammelten trübenden Teilchen, da sie nicht wieder in das Innere der Flüssigkeit gelangen können, einander genähert, und falls sie fest sind, wie bei den Harzen, schliessen sie sich zu einer starren Haut zusammen. Nun bedeutet beim Schütteln einer Emulsion das Entstehen und Wiederzusammenfallen des Schaumes eine enorme Ausdehnung und Contraction der Oberfläche; es ist also natürlich, dass sich beim Platzen der Blasen hautartige Gebilde abscheiden, die zunächst auf die Oberfläche der tiefer liegenden Blasen und bei erneutem Schütteln auch in das Innere der Flüssigkeit übergehen. In der That nimmt der anfangs durchsichtige Schaum einer Colophoniumemulsion nach oftmaliger Wiederholung des Schüttelns immer mehr ein trübes und starres Aussehen an, genau so wie die Schaumblasen von Milch, wenn sich beim Buttern die Fetteilchen abzuscheiden beginnen; und zuletzt scheidet sich auch das Harz in Form von Körnchen mit schaumiger Structur ab, die sich nicht wieder in der Emulsion verteilen. Es liegt daher nahe, den Process der Butterbereitung als einen Oberflächenvorgang aufzufassen, da derselbe ja ebenfalls mit einer fortwährenden Neubildung und Contraction von Oberflächen verbunden ist und eine Temperatur erfordert, bei der die Butter fest ist. Die Butterklümpchen würden dann Conglomerate von starren Bläschen sein, was auch mit dem Aussehen unter dem Mikroskop gut übereinzustimmen scheint.

Bisher wurde, soviel mir bekannt ist, die Butterabscheidung durch ein Zusammenbacken der Fettkügelchen im Innern der Flüssigkeit erklärt, wozu es der Annahme trennender Hüllen bedurfte, die durch die starke Bewegung zerrissen würden, oder nach Soxhlet¹⁾ eines überkalteten Zustandes der Fetteilchen.

1) F. Soxhlet, Landwirtschaftl. Vers.-Stationen, 19. p. 118—155; Kirchner, Handbuch der Milchwirtschaft, p. 270. 1882.

Letzterer mag vielleicht auch eine gewisse Rolle bei dem Vorgange spielen, doch ist gegen die bisherigen Erklärungen einzuwenden, dass im Innern der Flüssigkeit das Zusammentreffen zweier Fettteilchen immer nur ein zufälliges sein kann, da ihr mittlerer Abstand auch bei lebhaftester Circulationsbewegung unverändert bleibt, während sie in der Oberfläche gewissermaassen mit Gewalt gegeneinander gepresst werden. Das in der anomalen Oberflächenschicht gelöste Fett und Eiweiss spielt hierbei noch die Rolle eines verbindenden Kittes. Sind aus solchen Oberflächenhäuten erst einmal kleine Butterbläschen gebildet, so ballen sich diese vermöge ihrer Klebrigkeit rasch zu grösseren Konglomeraten zusammen, während das viel festere Harz immer feinkörnig bleibt.

Wurden durch Schütteln mit heissem Wasser aus Palmitinsäure, Stearinsäure, Talg oder gut ausgewaschener Butter Emulsionen hergestellt und nach dem Erkalten aufs neue geschüttelt, so entstanden ebenfalls ähnliche Oberflächenabscheidungen. Das Verhalten dieser sowie auch der Harzemulsionen unterscheidet sich nur dadurch von demjenigen der Milch, dass bei ihnen die Oberflächenabscheidung durch Schütteln unbegrenzt fortgesetzt werden kann, solange überhaupt eine Trübung vorhanden ist, während aus einmal ausgebutterter Milch bekanntlich kein Fett mehr zu gewinnen ist.

(Eingegangen 21. Mai 1902.)

11. *Ueber einige neuere Beobachtungen von
magneto-optischen Wirkungen;
von W. Voigt.*

1. Die merkwürdigen Beobachtungen des Hrn. Corbino über magnetische Drehung der Polarisationsebene in den Absorptionsstreifen des Natriumdampfes¹⁾ habe ich seiner Zeit mit den Resultaten der Theorie verglichen und letzterer entsprechend gefunden.²⁾ Dabei musste ich mich an die vom Beobachter gegebene Beschreibung des Phänomens halten und mich auf den Nachweis beschränken, dass etwas dieser Beschreibung Entsprechendes von der Theorie verlangt wird. Neuere Mitteilungen des Hrn. Corbino³⁾ über weitere Beobachtungen machen es sicher, dass die von ihm wahrgenommene Erscheinung etwas anders aufgefasst werden muss, als seiner Zeit geschehen ist; ich werde aber zeigen, dass sie sich der Theorie auch dann noch völlig zwanglos fügt.

Es ist offenbar sehr schwierig, eine wenig markierte Erscheinung so zu beschreiben, dass in der Beschreibung nicht bereits eine Deutung enthalten ist. Die wenige Zeilen umfassende Schilderung, die Hr. Corbino von dem fraglichen Phänomen gegeben hat, enthält von einer solchen doch genug, um die Vorstellung des Lesers in eine bestimmte Richtung zu lenken. Er spricht davon, dass die Interferenzfransen, die er bei seiner früher beschriebenen Anordnung in den Absorptionsstreifen beobachtet, bei Erregung des Magnetfeldes „geradlinig und horizontal bleiben und sich bei wachsender Feldstärke sehr wenig nach oben verschieben“, — die Theorie ergab dies alles als notwendig; und wenn sie zugleich verlangte, dass bei schwachen Feldstärken zunächst eine starke Bewegung des centralen Teiles der Streifen „nach unten“ stattfinden müsste, so konnte man sich gegenüber dem Schweigen über eine solche

1) O. M. Corbino, *Rend. R. Acc. dei Lincei* (5) **10**. p. 137. 1901.
 2) W. Voigt, *Ann. d. Phys.* **6**. p. 784. 1901.
 3) O. M. Corbino, *Nuovo Cim.* (5) **3**. p. 1. 1902.

Wirkung darauf berufen, dass dieser Vorgang sich nach der Theorie in dem Bereich zwischen den bei schwachen Feldstärken noch gar nicht gesonderten Componenten des Zeeman'schen Duplets abspielen und demnach der Wahrnehmung entziehen müsste. Bedenken konnte nur erregen, dass die schliesslich wahrnehmbaren Streifen immer eine Lage besassen, wie sie einer Drehung der Polarisationsebene um 0° , $\pm 180^\circ$, $\pm 360^\circ$, ... (die alle durch dieselbe Lage des Streifens ausgedrückt sind) entsprechen.

Die neuen Beobachtungen des Hrn. Corbino, die von kleinsten Feldstärken ausgehend anscheinend nichts anderes als eine continuirliche schwache Verschiebung der Streifen nach oben geliefert haben, mussten mir jene Auffassung künstlich und bedenklich erscheinen lassen. Ganz gleichzeitig eingegangene Photogramme, die Hr. Zeeman von dem Phänomen bei genauer Einhaltung der Corbino'schen Versuchsbedingungen erhalten hatte, wirkten in demselben Sinne, denn die Erscheinung sah hier doch erheblich anders aus, als ich nach der Beschreibung vermutet hatte. Keine einfache Verlängerung der Interferenzfransen ausserhalb der Absorptionsstreifen, sondern tiefe diffuse Schatten von der 4—6 fachen Breite von jenen, die in D_3 liegenden überdies durch eine ganz schwache, aber vollkommen deutliche Aufhellung in zwei verticale Streifen, jeder wenig breiter als die Interferenzfransen ausserhalb, geteilt. Dass es sich hier nicht um „geradlinige horizontale“ Fransen handelte, war ohne weiteres klar.

Um die bei der Corbino'schen Anordnung überhaupt beobachtbaren Vorgänge richtig zu beurteilen, ist ein ganz wesentlicher Punkt zu beachten, der seiner allgemeineren Bedeutung halber etwas ausführlicher auseinandergesetzt werden soll, nämlich die Zusammenwirkung der verschiedenen einander parallel durch die im Magnetfeld befindliche Flamme hindurchgegangenen Strahlen bei allen derartigen Beobachtungen.

In Bezug auf die Verschiebung der Absorptionsstreifen, also in Bezug auf den sogenannten inversen Zeeman effect, verhalten sich diese Strahlen (soweit das Feld als homogen gelten kann) sämtlich gleich, denn die Entfernung der Componenten des Zeeman'schen Duplets wird durch Temperatur und Dichte des absorbirenden Dampfes anscheinend ebenso wenig beeinflusst,

wie durch die Länge des von dem Lichte in dem absorbirenden Medium zurückgelegten Weges. Alle diese Umstände influiren aber zum Teil in quantitativ feststehender, zum Teil in noch unbekannter Weise auf die Drehung der Polarisationsebene, und wenn also ein Lichtbündel von einiger Ausdehnung die Flamme durchsetzt, so werden seine verschiedenen Teile im allgemeinen verschiedene Interferenzcurven hervorbringen, und das wahrgenommene Phänomen wird deren Superposition sein. Dabei werden diejenigen Teile der Interferenzfigur, die innerhalb des wirksamen Strahlenbündels *wenig* variiren, sich relativ *scharf*, diejenigen, die *stark* variiren, sich *unscharf* bis zur Unkenntlichkeit darstellen.

Um von dieser Bemerkung die Anwendung auf den vorliegenden Fall zu machen, sei zunächst an das Resultat der Theorie erinnert. Bezeichnet man mit n_1 , n_2 die Brechungsindices der beiden circularpolarisierten Wellen in der Flamme, mit χ den Drehungswinkel der Polarisationsebene, mit k einen Parameter, der der Länge l des in der Flamme durchmessenen Weges proportional ist und im übrigen (wie n_1 und n_2) in nicht bekannter Weise von der Temperatur und der Dichte des Dampfes abhängt, bedeutet ferner R die magnetische Feldstärke, c die magneto-optische Constante des Dampfes für die betreffende Absorptionslinie, δ die Abweichung der reducierten Schwingungsperiode $\vartheta = \tau / 2\pi$ an der betrachteten Stelle von der $\vartheta_0 = \tau_0 / 2\pi$, die dem Absorptionsstreifen ursprünglich zukam, endlich ϑ_1 eine dem Absorptionsstreifen unter der gegebenen Temperatur und Dichte individuelle Grösse, so gilt, wie seiner Zeit gezeigt¹⁾:

$$(1) \quad \chi \frac{\sqrt{n_1 n_2}}{k} = \frac{P(\Delta^2 - P^2 - 1)}{(\Delta^2 + P^2 + 1)^2 - 4 \Delta^2 P^2},$$

wobei

$$(2) \quad \frac{c R}{\vartheta_1} = P, \quad \frac{2 \delta}{\vartheta_1} = \frac{2(\vartheta - \vartheta_0)}{\vartheta_1} = \Delta$$

gesetzt ist.

Die Absorptionsmaxima, die den Componenten des Zeeman'schen Duplets entsprechen, liegen nahe bei $\Delta = P$; diese

1) W. Voigt, l. c. p. 786. Formel (8). Ich bemerke, dass in Formel (10) ebenda und auch fünf Zeilen weiter eine Klammer falsch steht; es muss heissen, wie sich weiter unten richtig findet, $4(\sqrt{P^2 + 1} \pm 1)$.

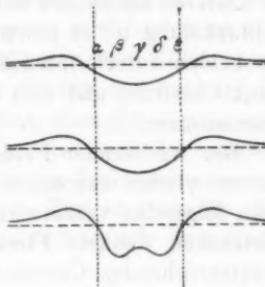
Stellen fallen nach dem oben Gesagten für alle wirksamen Strahlen merklich zusammen; als Variable kommt sonach in unserem Falle Δ/P in Betracht, das mit Θ vertauscht werden mag. Demgemäß schreiben wir die obige Formel, indem wir zugleich $1/P = \Pi$ setzen:

$$(3) \quad \chi \frac{\sqrt{n_1 n_2}}{k} = \frac{\Pi(\Theta^2 - 1 - \Pi^2)}{(\Theta^2 + 1 + \Pi^2)^2 - 4\Theta^2}.$$

Construirt man die rechte Seite dieser Formel als Function von Θ für von etwa 0,5 bis 5,0 wachsende P , d. h. von 2 bis 0,2 abnehmende Π , so erhält man Curven, die successive die in der nebenstehenden schematischen Figur verzeichneten Typen durchlaufen. Die verticalen Geraden α, ϵ entsprechen dabei den Absorptionsmaximis der beiden Wellen, bez. den Componenten des Zeeman'schen Duplets.

Soweit $\sqrt{n_1 n_2}/k$ als constant betrachtet werden darf, geben diese Curven zugleich die Formen der Interferenzcurven bei der Corbino'schen Anordnung wieder. Die Veränderlichkeit der beiden Factoren $\sqrt{n_1 n_2}$ und k macht sich in zwei verschiedenen Weisen geltend: k beeinflusst die absolute Grösse der Ordinaten in einer durch den Weg des Strahles in der Flamme bedingten Weise für alle Abscissen gleichmässig, $\sqrt{n_1 n_2}$ bringt dagegen, da es in der Umgebung des Absorptionsstreifens ziemlich schnell von kleineren zu grösseren Werten übergeht, eine Unsymmetrie in die Erscheinung, derart, dass die kleinen Wellenlängen entsprechenden Ordinaten vergrössert, die grösseren entsprechenden verkleinert werden. Wir wollen von dieser Unsymmetrie zunächst absehen; dann können wir trotz der Unbekanntschaft mit der Art des Einflusses der Temperatur und der Dichte des Dampfes auf die verschiedenen Parameter der Formel doch jedenfalls das Folgende aussagen.

Bei einer gegebenen Flamme wird bei einer gegebenen Feldstärke ein continuirliches System der in der Figur construirten Curven (bez. der ihnen entsprechenden Interferenzstreifen) mit



je in verschiedener, aber continuirlicher Weise veränderten Coordinaten zur gemeinsamen Wirkung gelangen. Alle diese Curven passiren in der Nähe von α und ϵ in steilem Fall, der in Wirklichkeit, wo im Vergleich mit der Figur die verticalen Coordinaten gegenüber den horizontalen sehr stark vergrössert sind, sich meist nur wenig von einem senkrechten unterscheidet. Es werden daher nahezu in den Absorptionsmaximis (α und ϵ) der beiden Wellen dunkle Flecke in der Nähe der Abscissenaxe erscheinen, die wegen des steilen Einfalles der Interferenzfransen erheblich breiter erscheinen, als die letzteren ausserhalb des Absorptionsstreifens. Eine *absolute* Verdunkelung ist in jenen Teilen deshalb aber unmöglich, weil die beiden interferirenden Wellen hier sehr verschiedene Intensität besitzen und sich deshalb nicht zu lineärem Licht zusammensetzen.

Bei wachsender Feldstärke wächst auch P , d. h., alle Curven werden successive mit den (in der Figur nach unten) ihnen folgenden vertauscht; dabei rücken ersichtlich die beschriebenen dunkeln Flecke nach oben, denn die grösseren P entsprechenden Curven schneiden die Geraden α und ϵ in höheren Punkten.

Verglichen mit den markirten Flecken nahe α und ϵ werden die Bereiche β und δ nur verwaschene Interferenzstreifen zeigen, denn hier erleiden die Curven mit wachsendem P enorme Änderungen; dagegen wird in der Mitte bei γ eine schärfere Ausbildung der Interferenzstreifen Platz greifen können, weil hier die Ordinaten mit wachsendem P ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen.

Um nach diesen allgemeinen Bemerkungen auf die von Hrn. Corbino angestellten Beobachtungen zurückzukommen, so ist zu bemerken, dass er mit Sonnenlicht operirte, bei dem die der Stelle γ entsprechende Farbe wegen der Na-Linien in dem Sonnenspectrum fehlt, dass er sehr dichten Na-Dampf benutzte (die Absorptionsstreifen hatten eine Breite gleich dem vierten Teile des Abstandes der beiden *D*-Linien) und demgemäss wegen der notwendigen Stärke des einfallenden Lichtes den Spalt nicht gar zu fein machen durfte. Es fehlte somit die Partie bei γ überhaupt, die Erscheinung bei β und δ war diffus, die bei α und ϵ in horizontaler Richtung verbreitert,

— jedenfalls erklärt sich auf diese Weise die unter analogen Umständen von Hrn. Zeeman photographirte Erscheinung, die eine leichte Aufhellung in der Mitte zeigte, vollständig, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Corbino'schen Beobachtungen nichts irgend wesentlich Verschiedenes betroffen haben.

Ist somit erwiesen, dass jene Beobachtungen der Theorie nicht widersprechen, so ist andererseits zuzugeben, dass sie für dieselbe eine nur wenig befriedigende Bestätigung enthalten, insofern sie von dem theoretisch geforderten Verlauf nur einen kleinen Abschnitt und diesen obendrein in verschwarter Form wiedergeben. Ich wandte mich daher an Hrn. Zeeman mit der Bitte, die Erscheinung in dem Falle zu verfolgen, dass der Dampf nur geringe Dichte und zugleich das Feld eine so bedeutende Stärke besitzt, dass die Componenten des Duplets sich deutlich voneinander und von der zwischen ihnen auftretenden umgekehrten Linie der Lichtquelle sondern. Ich gebe nachstehend den vorläufigen Bericht (vom 23. Mai) über diese Beobachtungen, den Hr. Zeeman mir freundlichst zur Veröffentlichung überlassen hat.

„Bei den Versuchen, bei deren Ausführung Hr. Hallo mich in eifrigster Weise unterstützt hat, benutzte ich ebenso wie Corbino Interferenzstreifen, welche mit Hülfe eines Quarzkeilsystems mit horizontalen Keilkanten erzeugt wurden. Dieses System stellte ich dicht vor den Spalt des Spectralapparates (Rowland-Gitter, 6,5 m Radius, 14400 Linien pro inch). Hinter dem Spalte, zwischen diesem und dem Gitter war ein kleiner Nicol aufgestellt. Die Gitteraufstellung war die von Runge und Paschen angegebene¹⁾), wobei paralleles Licht auffällt. Als Lichtquelle diente bei der Mehrzahl der Versuche Bogenlicht, in einigen Fällen Sonnenlicht. Die Distanz der durchbohrten Pole betrug bei den Versuchen, die ich in erster Linie beschreiben will, etwa 4 mm und das dabei erzeugte Feld ungefähr 18000 C.G.S. In dieses Feld wurde eine Gas-Sauerstoffflamme gestellt. Nach Entfernung des polarisirenden Nicols und des Quarzkeilsystems, und nachdem mit einem Glasstabe die Flamme gefärbt war, erschien im Ge-

1) H. Kayser, Spectralanalyse 1. p. 482. 1900.

sichtsfelde die zwei Componenten der Duplets, worin die *D*-Linien unter Einwirkung des Feldes aufgelöst werden. Zwischen den Linien des Duplets zeigten sich die sehr feinen Absorptionslinien, die der Lichtquelle angehören. Nach Einsetzen des polarisirenden Nicols und des Quarzkeilsystems wurden im Gesichtsfelde horizontale Interferenzstreifen erzeugt. Bei *D*₁ wurden nun folgende Erscheinungen beobachtet, wenn die Dichte des Natriumdampfes continuirlich geändert, das Feld aber constant gehalten wurde.“

a) „Solange der Natriumdampf äusserst verdünnt war, zeigte sich an der Stelle der umgekehrten Natriumlinie eine sehr kleine Ausbiegung des Interferenzstreifens — sagen wir nach unten —, zu gleicher Zeit erschienen die Linien des Duplets etwas stärker wie vor Einschaltung des Keilsystems. Gerade oberhalb des Interferenzstreifens waren dieselben am stärksten, nach oben nahmen sie rasch an Stärke ab.“

„Wurde nun die Dichte des Dampfes vergrössert (obgleich noch immer sehr verdünnt gehalten), dann hoben sich die an die beiden Componenten grenzenden äusseren Teile des Interferenzstreifens weiter nach oben; zu gleicher Zeit löste sich gleichsam der innere Streifen los, wodurch der innere und die äusseren Streifen der Verbindung entbehrten. Die äusseren Teile des inneren Streifens schienen nach unten verschoben.“

„Bei zunehmender Dichte des Dampfes sank der innere Streifen rasch nach unten, die Form des Streifens war ähnlich derjenigen eines Pfeiles mit nach oben gerichteter Spitze. Die äusseren Teile des inneren Streifens verschwanden ganz. Die äusseren Streifen hoben sich immer mehr. Endlich verschwand auch der pfeilförmige Teil des inneren Streifens, während der Streifen weiter herabsank. Es schien jetzt der ganze innere Raum zwischen den äusseren Streifen gleichmässig schwach erhellt, nur die umgekehrte Natriumlinie der Lichtquelle blieb dunkel. Eine weitere Vergrösserung der Dampfdichte verdunkelte das Gesichtsfeld allmählich mehr (vgl. unten d).“

„In einem Felde von 18000 Einheiten konnte die Bewegung des inneren Streifens nach unten über einen Bereich von etwa drei Streifendistanzen verfolgt werden. Dies entspricht einer negativen Drehung von fast $3 \times 180^\circ$, sagen

wir rund 500°. Durch geeignete Regulirung der der Flamme zugeführten Quantität Natrium konnte jedes der beschriebenen Stadien längere Zeit hindurch beobachtet werden“.

„Bei D_2 verlief die Erscheinung im wesentlichen auf dieselbe Weise. Nur zeigte die Erscheinung einen eigenen Charakter. Ich erwähne hier allein die etwas andere Form des inneren Streifens, sowie ein schnelleres Verschwinden desselben als bei D_1 .“

b) „Wurde die Dampfdichte, soviel möglich, constant gehalten, so konnte constatirt werden, dass die negative Drehung bei wachsender Feldstärke abnimmt. Diese Verkleinerung der Drehung war ohne Messungen direct zu beobachten, wenn man die Feldstärke z. B. von 18000 auf 25000 ansteigen liess. Diese Aenderung war gerade dann sehr deutlich, wenn die negative Drehung gross war. War dieselbe klein, so konnte constatirt werden, dass dieselbe Aenderung des Feldes eine viel kleinere Aenderung der Drehung zum Vorschein rief.“

c) „Die in a) und b) angeführten Beobachtungen sind in schönster Uebereinstimmung mit der Theorie. Die enorme Grösse der negativen Drehung und die Richtung, in der bei wachsender Feldstärke die Drehung sich ändert, wurden von derselben voraus gesagt. Man braucht zur Vergleichung von Theorie und Beobachtung in der letzteren Beziehung nur den Wert von P zu kennen, wofür die Vergleichung stattfinden soll. Nach dem Aussehen der Erscheinung konnte ich in jedem Falle durch Vergleichung mit der Voigt'schen Figur beurteilen, welches P zu wählen war. Mit den grösseren der in a) beobachteten negativen Drehungen correspondiren Werte des P , die man zu 5 oder 7 anschlagen kann. Den kleinsten leicht beobachtbaren Drehungen in dem starken Felde dürften wohl Werte in der Nähe von $P = 1,73$ entsprechen.“

d) „Mit sehr dichtem Natriumdampf, wobei also das in a) zuletzt genannte Stadium überschritten war, beobachtete ich Erscheinungen, die wohl mit den von Corbino beobachteten identisch waren. Es war bei meinen Versuchen dann notwendig, die Spaltbreite grösser zu machen, als bei den früheren (a) Beobachtungen, damit die Lichtstärke genügend gross wurde. Nahe der Mitte des Absorptionsstreifens sieht man einen horizontalen Abschnitt eines Interferenzstreifens,

der durch die Feldwirkung anscheinend sehr wenig nach oben verschoben ist. Der horizontale Abschnitt des Streifens ist viel verwaschener und kommt viel weniger zum Vorschein als der in a) beschriebene innere Streifen. Die Zahlenwerte der von mir gemessenen Verschiebungen sind von ganz derselben Grössenordnung wie die von Corbino mitgeteilten. Diese Erscheinungen sprechen wohl nicht gegen die Theorie. Die Umstände sind aber offenbar viel weniger einfach. Es liegen hier noch verschiedene Möglichkeiten zu einer Erklärung vor, und es dürfte daher wünschenswert sein, noch einige weitere Beobachtungen zur Beschränkung der Wahl anzustellen.“ —

2. Geleitet von dem Bestreben, ein magnetisches Analogon zu der von Kerr entdeckten elektrischen Doppelbrechung in festen und flüssigen Körpern zu finden, hat Hr. Majorana in Rom zahlreiche Versuche mit magnetisrbaren Flüssigkeiten angestellt, die ihn schliesslich zu sehr interessanten positiven Resultaten geführt haben. Hr. Majorana teilt mit¹⁾, dass, senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetsfeldes beobachtet, eine wässrige Lösung von Eisenchlorür spurenweise, eine solche von dialysirtem Eisen oder von Eisenoxyd in colloidaler Lösung sehr deutliche Doppelbrechung zeige, und dass insbesondere eine verdünnte Lösung der letzten Substanz, welche kaum mehr gefärbt erschien, auf einer Länge von 7 cm in einem Felde von ca. 18000 absoluten Einheiten für gelbes Licht einen Gangunterschied der beiden Wellen im Betrage von ungefähr $\frac{1}{4}$ einer Wellenlänge ergäbe. Nach einer brieflichen Mitteilung hat Hr. Majorana neuestens Präparate von einer etwa 50 mal so grossen Wirksamkeit dargestellt. Die Umkehrung der Richtung der magnetischen Kraft modifizirt die Erscheinungen nicht merklich. Leider hängt die Constitution der benutzten Substanzen noch derartig von Zufälligkeiten bei der Herstellung ab, dass nicht nur die Grössenordnung, sondern auch der Sinn der Doppelbrechung von einem Präparat zum anderen variiert.

Entsinnt man sich, dass die Theorie der magneto-optischen Vorgänge, die ich entwickelt habe²⁾, selbst bei Beschränkung

1) Q. Majorana, Rend. R. Acc. dei Lincei 11. p. 374. 1902.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 845. 1899.

auf die in der Feldstärke lineären Glieder der Differentialgleichungen für die Richtung normal zu den Kraftlinien eine Doppelbrechung proportional mit dem Quadrate der Feldstärke verlangt, die sich auch bei Na-Dampf direct nachweisen liess¹⁾), so möchte man zunächst vermuten, dass es sich hier um das analoge, von mir bei schwerem Flintglas fast vergeblich gesuchte²⁾ Phänomen bei einer Flüssigkeit handeln möchte.

Dem widerspricht indessen die Thatsache, dass nach der Theorie jene Doppelbrechung von derselben magneto-optischen Constanten abhängt, wie die Drehung der Polarisationsebene in der Richtung der Kraftlinien³⁾ (der Faraday effect), und dass diese Constante bei den untersuchten Körpern nach den von Hrn. Majorana mir gemachten Mitteilungen nicht merklich grösser ist, als für Wasser, die des schweren Flintglases, bei dem die Doppelbrechung unter den günstigsten äusseren Umständen mindestens zweifelhaft blieb, somit längst nicht erreicht.

Ausserdem beobachtete aber Hr. Majorana normal zu den Kraftlinien mit dem beschriebenen Phänomen verbunden und dasselbe gelegentlich an Stärke übertreffend, eine seltsame Drehung der Polarisationsebene des hindurchgehenden (zunächst weissen) Lichtes, die bei Umkehrung des Feldes ihren Sinn beibehielt, die nur wirkte, wenn die einfallende Polarisationsebene gegen die Kraftlinien geneigt war und dann keine constante Richtung bewahrte, sondern je nach dem Präparat die Polarisationsebene entweder stets parallel oder aber stets normal zu den Kraftlinien zu stellen strebte.

Ueber die Natur dieses Phänomens kann meines Erachtens kaum eine Meinungsverschiedenheit herrschen; die vollständige Analogie mit den bei Reflexion an durchsichtigen Körpern beobachteten Drehungen weist darauf hin, dass es sich um eine verschiedene Schwächung der beiden Componenten handelt, die parallel und die normal zu den Kraftlinien polarisiert sind. Der gegebenen Anregung folgend, hat Hr. Majorana seit seiner ersten Publication diesen „magnetischen Pleochroismus“

1) l. c. p. 360.

2) l. c. p. 357.

3) l. c. p. 353.

durch die Beobachtung in der That festgestellt. Damit ordnet sich die Erscheinung ausser dem Kerrphänomen auch den Triplets (und den complicirteren Gebilden) des inversen Zeeman-effectes mit anormaler Intensitätsverteilung sehr nahe zu, und es ist von vornherein wahrscheinlich, dass eine Erweiterung der Theorie, analog derjenigen, die jene Phänomene erklärt, auch die Majorana'schen Beobachtungen darstellen wird.

Um nicht bei der Entwicklung der Theorie der magneto-optischen Erscheinungen durch die vielleicht doch nur unvollständig bekannten Gesetze über Elektronenwirkungen zu sehr gebunden zu sein, habe ich mich dabei auf den rein phänomenologischen Standpunkt gestellt, ohne denselben damit als den absolut genommen trefflichsten zu bezeichnen. That-sache ist, dass es *bis jetzt* nicht gelingt, aus den anderweit bewährten Gesetzen der Elektronenbewegung die complicirteren Fälle des Zeeman-effectes abzuleiten.¹⁾ Der verallgemeinerte Lorentz'sche Ansatz führt unter Umständen zu Gesetzen der *Schwingungszahlen*, die gewissen Beobachtungen entsprechen; es ist aber meines Wissens bisher nicht gelungen, auch nur in einem einzigen Falle die in jenem Ansatz enthaltenen Freiheitsgrade so zu deuten, dass sich einer der beobachteten complicirteren Effecte nach Polarisations- und Intensitätsverhältnissen daraus ergiebt. Doch mögen die, wie mir bekannt, im Gange befindlichen Versuche hier Fortschritte zeitigen; immerhin sind gerade in der hier erforderlichen Richtung Resultate nicht eben wahrscheinlich; denn der Lorentz'sche Ansatz beruht auf der Annahme, dass bei dem Zeeman-effect von dem äusseren Felde eine Arbeit nicht geleistet wird, während die Vorgänge, um die es sich hier handelt, anderer

1) Für die Herleitung der Quadruplets hat Hr. Lorentz (Phys. Zeitschr. 1. p. 39. 1899) bereits den strengen Standpunkt der Elektronenhypothese aufgegeben und ähnlich, wie ich zuvor gethan, *hypothetische* Wechselwirkungen zwischen den Teilen eines Elektronenpaars herangezogen. Aber dieser eine Schritt reicht noch nicht aus, um zu den beobachteten Erscheinungen zu kommen. Diese verlangen vielmehr noch die weitere, mit der Elektronenhypothese schwer vereinbare Annahme, dass der eine der gekoppelten „Freiheitsgrade“, wie man sich möglichst neutral ausdrücken kann, *nicht strahlt*, d. h. directe optische Wirkung nicht übt. Die Hervorhebung dieses Resultates war einer der Hauptpunkte in meiner bez. Darlegung (Wied. Ann. 68. p. 356. 1899).

Art sein dürften. Zunächst erscheint aber jedenfalls der phänomenologische Weg als der aussichtsvollere, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass, wie sich z. B. bei der Theorie des Kerrphänomens zeigen liess¹⁾, aus den so gewonnenen Gleichungen Folgerungen für die Elektronentheorie zu gewinnen sind.

Ich habe demgemäß bei der Entwicklung der Theorie einfach von „für die optische Wirkung der ponderablen Materie charakteristischen Vectorgrössen \mathfrak{X}_h “ gesprochen, die Eigenschwingungen auszuführen vermögen und mit der elektrischen Feldstärke K in lineären Beziehungen von der Form

$$(4) \quad \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X$$

• • • • •

stehen, wobei $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ die Componenten von \mathfrak{R}_h , wie X, Y, Z diejenigen von K , außerdem a_h, b_h, ε_h Constanten bezeichnen. Ich nahm der Erfahrung gemäß an, dass diese Schwingungen von dem äusseren magnetischen Feld R mit den Componenten A, B, C beeinflusst werden, und erhielt dann bei der weiteren Hypothese, dass auch die vervollständigten Formeln in Bezug auf $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ lineär sind, sowie dass die Zusatzglieder keine Energie verzehren, unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse mit einer gewissen Notwendigkeit als Ergänzungsglieder *erster* Ordnung in Bezug auf die Feldstärke R das System

$$c_h \left(C \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} - B \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} \right) \text{ etc.},$$

welches bisher sämtliche magneto-optische Erscheinungen erklärt hat, die auf Absorptionslinien mit normalen Zeemanschen Triplets beruhen oder sich in merklich durchsichtigen Bereichen abspielen.

Bezüglich der Ergänzungsglieder *zweiter* Ordnung hat man nur wenig mehr Wahlfreiheit. Bei Benutzung der früheren Annahmen und bei Einführung neuer Parameter d_h, d'_h müssen sie nach den Symmetrieverhältnissen lauten

$(d_h A^2 + d'_h B^2 + d'_h C^2) \mathfrak{X}_h + (d_h - d'_h) A (B \mathfrak{Y}_h + C \mathfrak{Z}_h)$ etc.,
oder es müssen an Stelle von $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ gerade Differentialquotienten dieser Functionen nach der Zeit stehen. Nimmt

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

man an, dass wie die Glieder erster, so auch die zweiter Ordnung im Zustande der *Ruhe* verschwinden (also, anschaulicher in der Sprache der atomistischen Hypothese ausgedrückt, nur *bewegte* Elektronen magnetischen Kräften unterliegen), so ist der einfachste Ansatz der, welcher die *zweiten* Differentialquotienten enthält. Wir wollen denselben hier verfolgen. Ihm entspricht ein Anteil an der Energie

$$\frac{1}{8\pi} \left\{ (d_h A^2 + d_h' B^2 + d_h' C^2) \left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} \right)^2 + \dots + \dots + 2(d_h - d_h') \left(B C \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + \dots + \dots \right) \right\},$$

während die Glieder erster Ordnung einen solchen Anteil überhaupt nicht ergeben.

Fällt die *Z*-Axe mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien zusammen, so nehmen die so vervollständigten Gleichungen (4) die Gestalt an

$$(5) \quad \begin{cases} \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + (b_h + d_h' R^2) \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} = \varepsilon_h X, \\ \mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + (b_h + d_h' R^2) \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} - c_h R \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} = \varepsilon_h Y, \\ \mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + (b_h + d_h' R^2) \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h Z. \end{cases}$$

Das Medium wird also beim Fehlen der Wirkungen erster Ordnung durch diejenigen zweiter Ordnung in gewöhnlicher Weise doppelbrechend und pleochroitisch. Wir wollen uns im Anschluss an die Majorana'schen Beobachtungen, wo die c_h fast unmerklich waren, auf den Fall verschwindender c_h beschränken.

Für eine ebene Welle, die senkrecht zu den Kraftlinien fortschreitet, erhält man die Werte der Brechungs- und Absorptionsindices n und \varkappa , je nachdem die elektrischen Schwingungen senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien liegen,

$$(6) \quad \begin{cases} n_s^2 (1 - \varkappa_s^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 \Delta_h'}{N_h'}, & 2 n_s^2 \varkappa_s = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \vartheta^2}{N_h'}, \\ n_p^2 (1 - \varkappa_p^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 \Delta_h}{N_h}, & 2 n_p^2 \varkappa_p = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \vartheta^2}{N_h}, \end{cases}$$

wobei:

$$(7) \quad \begin{cases} \Delta_h = \vartheta^2 - (b_h + d_h' R^2), & \Delta_h' = \vartheta^2 - (b_h + d_h' R^2), \\ N_h = \Delta_h^2 + a_h^2 \vartheta^2, & N_h' = \Delta_h'^2 + a_h^2 \vartheta^2. \end{cases}$$

Beachtet man, dass $b_h = \vartheta_h^2$ das Quadrat der reducirten Eigenschwingungsdauer des Vectors \mathfrak{A}_h bezeichnet, so erkennt man, dass die Einwirkung der Ergänzungsglieder sich darauf beschränkt, für die s - und die p -Welle *diese* Schwingungsdauer in verschiedener Weise zu verändern und somit die für n und n_x charakteristischen Curven in fast ungeänderter Form innerhalb der Scala der Wellenlängen um mit R^2 proportionale Beträge zu verschieben. Bei Anwesenheit sehr feiner Absorptionslinien würden also Duplets von der für elektro-optische Wirkungen signalisirten Art¹⁾ entstehen können, aber die Componenten würden ihre Intensitäten im wesentlichen beibehalten. Pleochroismus und Doppelbrechung sind dabei wesentlich Wirkungen jener Verschiebungen; wenn dieselben also bei den von Hrn. Majorana untersuchten Substanzen (im Gegensatz zu dem bei dem analogen elektro-optischen Phänomen Gefundenen) bedeutende Beträge erreichen, so wird man daraus auf beträchtliche Werte d_h und d_h' schliessen müssen.

In den von Hrn. Majorana untersuchten Fällen ist x^2 neben Eins zu vernachlässigen und auch $n_s - n_p$ sehr klein neben $n_s + n_p$. Demnach kann man hier schreiben

$$(8) \quad \begin{cases} n_s - n_p = \frac{1}{2 n_0} \sum \frac{\epsilon_h \vartheta^2 (\Delta_h' N_h - \Delta_h N_h')}{N_h N_h'} , \\ n_s x_s - n_p x_p = \frac{1}{2 n_0} \sum \frac{\epsilon_h a_h \vartheta^3 (N_h - N_h')}{N_h N_h'} , \end{cases}$$

oder bei Vernachlässigung von $\vartheta^4 d_h^2 R^4$ neben $(\vartheta^2 - b_h^2) = \Theta_h^2$

$$(9) \quad \begin{cases} n_s - n_p = \frac{R^2 \vartheta^2}{2 n_0} \sum \frac{\epsilon_h (\Theta_h^2 - a_h^2 \vartheta^2) (d_h' - d_h)}{N_h N_h'} , \\ n_s x_s - n_p x_p = \frac{R^2 \vartheta^3}{n_0} \sum \frac{\epsilon_h a_h \Theta_h (d_h' - d_h)}{N_h N_h'} . \end{cases}$$

Den Quotienten aus diesen beiden Werten darf man als *das Verhältnis von Doppelbrechung und Pleochroismus* für das bestimmte, dem Feld ausgesetzte Medium und die bestimmte Wellenlänge bezeichnen.

Alle Formeln werden hervorragend einfach, wenn das Medium in seinem optischen Verhalten (wie häufig wenigstens

1) W. Voigt, Wied. Ann. 69. p. 312. 1899; Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

angenähert zutrifft) durch *nur einen* im Ultravioletten gelegenen Absorptionsstreifen allein oder hervorragend bestimmt wird, in welchem Fall wir einfach die Indices h beseitigen. Insbesondere wird hier

$$(10) \quad \frac{n_s - n_p}{n_s x_s - n_p x_p} = \frac{\Theta^2 - a^2 \vartheta^2}{2 a \Theta \vartheta}.$$

Nun ist unter den vorausgesetzten Umständen ausserhalb des Magnetfeldes

$$(11) \quad \frac{n_0^2 - 1}{2 n_0^2 x} = \frac{\Theta}{a \vartheta};$$

setzt man also

$$(12) \quad \frac{2 n_0^2 x_0}{n_0^2 - 1} = \operatorname{tg} \varphi,$$

so ergiebt sich

$$(13) \quad \frac{n_s x_s - n_p x_p}{n_s - n_p} = \operatorname{tg} 2 \varphi.$$

Wegen des im Falle der Majorana'schen Beobachtungen stets positiven $n_0^2 - 1$ und des äusserst kleinen x_0 ist hier auch φ sehr klein positiv; gleiches gilt sonach auch für das Verhältnis des Pleochroismus zur Doppelbrechung.

Besitzt die einfallende lineär polarisierte Welle für die elektrischen Schwingungen gegen die Kraftlinien ein Azimut ψ , die austretende das Azimut χ , so ist

$$(14) \quad \operatorname{tg} \chi = \operatorname{tg} \psi e^{\frac{2 \pi l}{\lambda} (n_s x_s - n_p x_p)},$$

wobei l die Länge des Lichtweges in dem activen Medium und λ die Wellenlänge in Luft bezeichnet. Zugleich ist die Verzögerung der austretenden s - gegen die p -Komponente

$$(15) \quad \delta = \frac{2 \pi l}{\lambda} (n_s - n_p).$$

Die Combination der Formeln (14), (15) und (16) ergiebt

$$(16) \quad \operatorname{tg} \chi = \operatorname{tg} \psi e^{\delta \operatorname{tg} 2 \varphi},$$

und damit eine merkwürdige Beziehung zwischen den verschiedenen, bei dem Phänomen vorkommenden Grössen, die natürlich, wie ähnlich erhaltene Beziehungen aus den Gliedern erster Ordnung, wegen der Wirklichkeit höchstens in einiger Annäherung entsprechenden Voraussetzungen im besten Falle nur angenähert erfüllt sein kann.

Immerhin darf man die Resultate, die im Vorstehenden für Medien mit nur einem im Ultravioletten liegenden Ab-

sorptionsstreifen entwickelt sind, als Fingerzeige für sehr wahrscheinliche qualitative oder angenäherte quantitative Gesetze ansehen.

In Bezug hierauf ist nun ein brieflicher Bericht, den ich von Hrn. Majorana erhielt, bevor jener noch von den Resultaten der Theorie wusste, von hervorragendem Interesse. Derselbe lautet in Bezug auf eine wässrige Lösung von dialy-
sirtem Eisen folgendermaassen:

1. Je nach der Lösung kommt vor: a) positive Doppelbrechung, b) negative Doppelbrechung, c) eine Doppelbrechung, die bei sehr schwachen Feldern positiv ist, bei wachsender Feldstärke durch Null hindurchgeht und dann negativ bleibt.

Die Fälle a) und c) sind die häufigsten.

2. Die Doppelbrechung ist dem Quadrate der Feldstärke proportional (mit Ausnahme der kleinen anfänglichen Anomalie des Falles c), indirect proportional mit dem Quadrat der Wellenlänge und direct proportional der Concentration.

3. Einige Substanzen des Typus c) zeigen eine sehr starke Doppelbrechung. In einem Felde von 18000 C.G.S. gab eine Lösung von der Dichte 1,001 in einem Trog von 7 cm Länge für grünes Licht eine Phasendifferenz von 12 Wellenlängen.

In Bezug auf die Absorption einfallenden natürlichen Lichtes verhalten sich die Substanzen von den Typen a) und c) verschieden.

Typus a). Bei Beobachtung ohne Analysator ergiebt sich für Fortpflanzung sowohl \parallel als \perp zu den Kraftlinien Aufhellung und Verbreiterung des Spectrums. Bei Beobachtung mit einem Nicol in der Richtung \perp zu den Kraftlinien zeigt sich Aufhellung und Verbreiterung, wenn dessen Hauptschnitt \perp , Verdunkelung und Zusammenziehung, wenn er \parallel zu den Kraftlinien liegt.

Typus c). Während der Periode negativer Doppelbrechung giebt die Beobachtung ohne Analysator \perp zu den Kraftlinien Aufhellung, \parallel dazu Verdunkelung. Bei Beobachtung mit einem Nicol \perp zu den Kraftlinien zeigt sich Aufhellung, wenn dessen Hauptschnitt \parallel , Verdunkelung, wenn dessen Hauptschnitt \perp zu den Kraftlinien liegt.

Was die Vergleichung dieser Erfahrungsthatsachen mit der Theorie angeht (wobei von der anfänglichen Anomalie im Falle c) vorerst abgesehen werden mag), so kommt zunächst die erste

Formel (9) für die Grösse der Doppelbrechung in Betracht. Die Proportionalität mit R^2 ist Folge unseres Ansatzes, die Proportionalität mit der Concentration ergiebt sich für alle analogen optischen Eigenschaften verdünnter Lösungen aus der That-sache, dass unter diesen Voraussetzungen die schwingenden Teile der gelösten Substanz nicht aufeinander einwirken, und demgemäß die Parameter a_h , b_h , c_h , d_h von der Concentration unabhängig sind, ϵ_h aber der Concentration proportional ist. Die (angenäherte) Proportionalität mit $1/\lambda^2$ bez. $1/\vartheta^2$ ergiebt sich aus der betreffenden Formel, weil in dem Falle, dass (wie fast immer) die maassgebenden Absorptionsstreifen weit im Ultravioletten liegen, Θ_h mit ϑ^2 , N_h und N'_h mit ϑ^4 angenähert proportional sind.

Bezüglich der Absorption sagt die Formel (13) aus, dass senkrecht zu den Kraftlinien der Welle mit grösserem Brechungsindex auch die grössere Absorption zukommt, und man erkennt leicht, dass dies gerade der Inhalt der Majorana'schen Beobachtungen mit einem Nicol ist. Daneben ergeben die letzteren aber auch das merkwürdige Resultat entgegengesetzter Vorzeichen der Parameter d_h und d'_h . Eine Aufklärung über das Verhältnis von deren absoluten Werten liefern die Beobachtungen ohne Nicol; denn bei diesen kommen in der Richtung normal zu den Kraftlinien beide Absorptionen gleichzeitig zur Geltung. Diese Resultate haben aber zunächst noch keine theoretische Bedeutung.

Es ist nicht ohne Interesse, dass die Angaben des Hrn. Majorana sich in einer so glücklichen Weise ergänzen, dass sie zusammengenommen so ziemlich jede Willkürlichkeit in dem p. 883 gemachten Ansatz beseitigen. Würde man statt der zweiten Differentialquotienten die nullten oder ersten benutzen (wo im letzteren Falle die Ergänzungsglieder die Dämpfung der Schwingungen vermehren würden), so ginge dabei die allseitige Uebereinstimmung der Theorie mit der Beobachtung verloren. Nachdem aber diese Uebereinstimmung hervorgetreten ist, kann man sich meines Erachtens bei weiteren Beobachtungen vertrauensvoll von den vervollständigten Formeln (5) leiten lassen.

Abschliessend mag noch ein Blick auf die Bedeutung dieser Gleichungen geworfen werden. Dieselben unterscheiden

sich von dem Ansatz, der die bekannten elektro-optischen Erscheinungen erklärt¹⁾, nur durch die Vertauschung der elektrischen mit den magnetischen Feldkomponenten und der in sie multiplizierten \mathfrak{X}_h , \mathfrak{Y}_h , \mathfrak{Z}_h mit den $\partial^2 \mathfrak{X}_h / \partial t^2$, $\partial^2 \mathfrak{Y}_h / \partial t^2$, $\partial^2 \mathfrak{Z}_h / \partial t^2$. Während also, nach den Vorstellungen der Elektronentheorie gedeutet, das *elektrische* Feld die *quasielastischen Kräfte* polar verändert — was sich auch innerhalb des Kreises jener Vorstellungen vollständig begründen lässt —, so verändert das *magnetische* Feld gemäss den Ergänzungsgliedern zweiter Ordnung die scheinbare *Masse* der Elektronen polar.

Göttingen, Anfang Juni 1902.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 69. p. 310. 1899.

(Eingegangen 8. Juni 1902.)

12. *Ueber die Entladungen eines Condensators durch n parallelgeschaltete Drähte¹⁾;*
von A. Garbasso.

1. Eine Kapazität C , deren Ladung zur Zeit t q ist, wird zur Erde durch n Drähte abgeleitet.

Nennt man i_v , W_v und L_v die Stromintensität, bez. den Widerstand und den Selbstinduktionscoefficienten für den v ten Draht, und bezeichnet dabei mit $M_{v\mu}$ ($= M_{\mu v}$) den Coefficienten der gegenseitigen Induction für Drähte v und μ , so bekommen die Gleichungen des Problems folgende Form:

Der Einfachheit halber wollen wir setzen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} &= D, \\ W_v + L_v D &= L_{vv}, \quad v = 1, 2, \dots, n, \\ M_{v\mu} D &= L_{v\mu}, \quad v, \mu = 1, 2, \dots, n, \quad v \neq \mu, \end{aligned}$$

1) Es bildet diese Arbeit eine Anwendung der symbolischen Rechnungsmethode, wovon Lord Rayleigh in seiner Theorie des Schalles mit glänzendem Erfolg Gebrauch mache.

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_{11} i_1 + L_{12} i_2 + \dots + L_{1n} i_n = \frac{q}{C}, \\ L_{21} i_1 + L_{22} i_2 + \dots + L_{2n} i_n = \frac{q}{C}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ L_{\mu 1} i_1 + L_{\mu 2} i_2 + \dots + L_{\mu n} i_n = \frac{q}{C}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ L_{n1} i_1 + L_{n2} i_2 + \dots + L_{nn} i_n = \frac{q}{C}, \\ i_1 + i_2 + \dots + i_n + Dq = 0. \end{array} \right.$$

Es ist jetzt sehr leicht, durch Elimination der i_v eine Gleichung für das elektrische Quantum q zu erhalten.

Gesetzt:

$$A = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2n} & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \dots & L_{\mu n} & \dots & L_{\mu n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix},$$

leitet man ab:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left| \begin{array}{cccccc} 1 & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots & L_{1n} \\ 1 & L_{22} & \dots & L_{2n} & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & L_{\mu 2} & \dots & L_{\mu n} & \dots & L_{\mu n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & L_{n2} & \dots & L_{nn} & \dots & L_{nn} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cccccc} L_{11} & 1 & \dots & L_{1n} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & 1 & \dots & L_{2n} & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{\mu 1} & 1 & \dots & L_{\mu n} & \dots & L_{\mu n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & 1 & \dots & L_{nn} & \dots & L_{nn} \end{array} \right| + \dots \\ \left| \begin{array}{cccccc} L_{11} & L_{12} & \dots & 1 & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & 1 & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \dots & 1 & \dots & L_{\mu n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & 1 & \dots & L_{nn} \end{array} \right| + \dots + \left| \begin{array}{cccccc} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots & 1 \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2n} & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \dots & L_{\mu n} & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} & \dots & 1 \end{array} \right| + ADq = 0. \end{array} \right\} \frac{q}{C}$$

1) Gleichung (3) kann man einfacher unter der Form:

$$ADq - \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \\ 1 & L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots & L_{1n} \\ 1 & L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2n} & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \dots & L_{\mu n} & \dots & L_{\mu n} \\ 1 & L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

schreiben.

Es ist dies eine lineare homogene Differentialgleichung der Ordnung $n+1$. Hieraus folgt für q :

$$(4) \quad q = \sum_1^{n+1} A_\lambda e^{c_\lambda t}.$$

In Gleichung (4) bedeuten A_λ und c_λ konstante Größen, deren ersten aus den Anfangsbedingungen, die letzten aber als Wurzeln der Gleichung (3) abzuleiten sind, in der das D nicht mehr als ein Operationszeichen, sondern als eine Unbekannte betrachtet wird.

2. Für $n=1$ nimmt Gleichung (3) die einfache Form an:

$$\frac{q}{C} + L_{11} D q = 0, \\ \text{d. h.}$$

$$(3') \quad \frac{q}{C} + W_1 \frac{dq}{dt} + L_1 \frac{d^2 q}{dt^2} = 0,$$

stimmt also mit der wohlbekannten Grundgleichung der Thomson'schen Theorie¹⁾ überein.

Für $n=2$ erhält man:

$$\left\{ \begin{vmatrix} 1 & L_{12} \\ 1 & L_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & 1 \\ L_{21} & 1 \end{vmatrix} \right\} \frac{q}{C} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} D q = 0,$$

oder, was dasselbe ist:

$$(3'') \quad \left\{ \begin{aligned} & (L_1 L_2 - M_{12}^2) \frac{d^2 q}{dt^2} + (L_1 W_2 + L_2 W_1) \frac{d^2 q}{dt^2} \\ & + \left(\frac{L_1 + L_2 - 2 M_{12}}{C} + W_1 W_2 \right) \frac{dq}{dt} \\ & + \frac{W_1 + W_2}{C} q = 0. \end{aligned} \right.$$

Es ist diese eine Gleichung, die ich vor einiger Zeit, freilich auf einem complicirten Weg erhalten, und discutirt habe.²⁾

Für $n=3$ würde

$$(3''') \quad \left\{ \begin{aligned} & \begin{vmatrix} 1 & L_{12} & L_{13} \\ 1 & L_{22} & L_{23} \\ 1 & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & 1 & L_{13} \\ L_{21} & 1 & L_{23} \\ L_{31} & 1 & L_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & 1 \\ L_{21} & L_{22} & 1 \\ L_{31} & L_{32} & 1 \end{vmatrix} \right\} \frac{q}{C} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} D q = 0 \end{aligned} \right.$$

1) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, p. 353.

2) A. Garbasso, Mem. della R. Acc. d. Sc. di Torino 52. p. 145.
1902.

zu setzen sein. Beim Entwickeln bekommt man eine grosse Anzahl von Gliedern, doch ist es nicht der Mühe wert, sie niederzuschreiben.

3. Sehr einfacher gestalten sich die Dinge, wenn vom Anfang an die gegenseitigen Inductionen vernachlässigt werden. Die Gleichung für q kann man natürlich aus (3) erhalten, indem man

$$L_{v\mu} = 0, \quad v, \mu = 1, 2, \dots, n, \quad v \neq \mu$$

setzt; lehrreicher und bequemer kommen wir aber zum Ziel, wenn wir auf Gleichungen (1) zurückgreifen.

Sie lauten jetzt:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_1 i_1 + L_1 \frac{d i_1}{d t} = \frac{q}{C}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ W_v i_v + L_v \frac{d i_v}{d t} = \frac{q}{C}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ W_n i_n + L_n \frac{d i_n}{d t} = \frac{q}{C}, \\ i_1 + \dots + i_v + \dots + i_n = - \frac{d q}{d t}, \end{array} \right.$$

oder, indem man die Definitionen

$$w_v = \frac{W_v}{L_v},$$

$$l_v = \frac{1}{C L_v}, \quad v = 1, 2, \dots, n,$$

$$N_v = w_v + D$$

einführt:

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} N_1 i_1 = l_1 q, \\ \dots \dots \dots \dots \\ N_v i_v = l_v q, \\ \dots \dots \dots \dots \\ N_n i_n = l_n q, \\ i_1 + \dots + i_v + \dots + i_n + D q = 0. \end{array} \right.$$

Durch Elimination der Stromintensitäten erhalten wir ganz einfach:

$$(III) \quad \sum_1^n \frac{l_v}{N_v} q + D q = 0,$$

welche Gleichung doch immer die Form und den Charakter von (3) behalten hat. Ihre Lösung ist also nach Formel (4) wieder zu berechnen.

4. Für $n = 1$ wird im vorliegenden Falle:

$$(III') \quad l_1 q + w_1 \frac{dq}{dt} + \frac{d^2 q}{dt^2} = 0,$$

wie zu erwarten war, stimmt das mit (3') dem Sinne nach überein.

Für $n = 2$ erhalten wir:

$$(III'') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^3 q}{dt^3} + (w_1 + w_2) \frac{d^2 q}{dt^2} + (l_1 + l_2 + w_1 w_2) \frac{dq}{dt} \\ + (l_1 w_2 + l_2 w_1) q = 0, \end{array} \right.$$

was mit einem Resultate des Hrn. Mizuno sich deckt.¹⁾

Für $n = 3$ wäre ähnlich

$$(III''') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^4 q}{dt^4} + (w_1 + w_2 + w_3) \frac{d^3 q}{dt^3} \\ + (l_1 + l_2 + l_3 + w_1 w_2 + w_2 w_3 + w_3 w_1) \frac{d^2 q}{dt^2} \\ + [l_1 (w_2 + w_3) + l_2 (w_3 + w_1) + l_3 (w_1 + w_2) \\ + w_1 w_2 w_3] \frac{dq}{dt} \\ + (l_1 w_2 w_3 + l_2 w_3 w_1 + l_3 w_1 w_2) q = 0 \end{array} \right.$$

zu setzen.

5. Wenn einmal das elektrische Quantum q bestimmt worden ist, leiten sich die Stromintensitäten aus den ersten n Gleichungen (2) bez. (II) ab, indem man sie als algebraische Gleichungen betrachtet.

Es wird zum Beispiel:

$$i_1 = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} 1 & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ 1 & L_{23} & \dots & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & L_{\mu 2} & \dots & L_{\mu n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} \frac{q}{C},$$

oder beim Einsetzen des Wertes von q :

1) I. Mizuno, Electrician 47. p. 711. 1901.

$$i_1 = \sum_{\lambda=1}^{n+1} \frac{A_\lambda e^{c_\lambda t}}{C \Delta(c_\lambda)} \begin{vmatrix} 1 & L_{12}(c_\lambda) & \dots & L_{1n}(c_\lambda) \\ 1 & L_{22}(c_\lambda) & \dots & L_{2n}(c_\lambda) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & L_{\mu 2}(c_\lambda) & \dots & L_{\mu n}(c_\lambda) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & L_{n2}(c_\lambda) & \dots & L_{nn}(c_\lambda) \end{vmatrix}.$$

Durch die Schreibart $L_{\nu\mu}(c_\lambda)$ und $\Delta(c_\lambda)$ soll angedeutet werden, dass in den $L_{\nu\mu}$ das D der Reihe nach durch $c_1, c_2 \dots c_{n+1}$ zu ersetzen ist.

6. Ist $n = 2$, so erhalten wir:

$$i_1 = \sum_{\lambda=1}^3 \frac{A_\lambda e^{c_\lambda t}}{C} \begin{vmatrix} 1 & M_{12} c_\lambda \\ 1 & W_2 + L_2 c_\lambda \\ W_1 + L_1 c_\lambda & M_{12} c_\lambda \\ M_{21} c_\lambda & W_2 + L_2 c_\lambda \end{vmatrix},$$

also:

$$i_1 = \sum_{\lambda=1}^3 \frac{A_\lambda e^{c_\lambda t}}{C} \frac{W_2 + L_2 c_\lambda - M_{12} c_\lambda}{(W_1 + L_1 c_\lambda)(W_2 + L_2 c_\lambda) - M_{12}^2 c_\lambda^2}.$$

Denselben Wert können wir natürlich durch Integration aus Gleichungen (2) ableiten.

Sie lauten nämlich im vorliegenden Falle:

$$L_{11} i_1 + L_{12} i_2 = \frac{q}{C},$$

$$L_{21} i_1 + L_{22} i_2 = \frac{q}{C},$$

$$i_1 + i_2 + D q = 0,$$

und hieraus folgt:

$$(L_{11} - L_{12}) i_1 = \frac{q}{C} + L_{12} D q,$$

und weiter:

$$W_1 i_1 + (L_1 - M_{12}) \frac{d i_1}{d t} = \sum_{\lambda=1}^3 A_\lambda e^{c_\lambda t} \left(\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2 \right),$$

$$i_1 = \frac{e^{-\frac{W_1}{L_1 - M_{12}} t}}{L_1 - M_{12}} \int \sum_{\lambda=1}^3 A_\lambda e^{\left(c_\lambda + \frac{W_1}{L_1 - M_{12}} \right) t} \left(\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2 \right) d t,$$

$$= \sum_{\lambda=1}^3 A_\lambda e^{c_\lambda t} \frac{\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2}{c_\lambda (L_1 - M_{12}) + W_1}.$$

Es ist aber, wie leicht zu ersehen:

$$\frac{1}{C} \frac{W_2 + L_2 c_\lambda - M_{12} c_\lambda}{(W_1 + L_1 c_\lambda)(W_2 + L_2 c_\lambda) - M_{12}^2 c_\lambda^2} = \frac{\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2}{c_\lambda (L_1 - M_{12}) + W_1},$$

beim Entwickeln dieser Gleichung wird nämlich:

$$(L_1 L_2 - M_{12}^2) c_\lambda^2 + (L_1 W_2 + L_2 W_1) c_\lambda^2 + \left(\frac{L_1 + L_2 - 2 M_{12}}{C} + W_1 W_2 \right) c_\lambda + \frac{W_1 + W_2}{C} = 0,$$

so ist es aber nach Gleichung (3'').

7. Wenn man die gegenseitigen Induktionen vernachlässigt, gewinnt alles wieder an Einfachheit.

Indem jetzt

$$i_1 = \frac{l_1}{N_1} q$$

ist, erhalten wir gleich:

$$i_1 = \frac{l_1}{N_1} \sum_1^{n+1} A_\lambda e^{c_\lambda t},$$

$$= l_1 \sum_1^{n+1} \frac{A_\lambda}{N_1(e_\lambda)} e^{c_\lambda t}.$$

8. Ein besonderer Fall verdient einiger Erwähnung; ist

$$M_{\nu\mu} = 0, \quad \nu, \mu = 1, 2, \dots, n, \quad \nu \neq \mu,$$

und dabei:

$$w_1 = \dots = w_\nu = \dots = w_n = w,$$

d. h.:

$$\frac{W_1}{L_1} = \dots = \frac{W_\nu}{L_\nu} = \dots = \frac{W_n}{L_n} = w,$$

so erhält man:

$$N_1 = \dots = N_\nu = \dots = N_n = w + D,$$

also:

$$\sum_1^n \frac{l_\nu}{w + D} q + D q = 0,$$

oder, was dasselbe ist:

$$q \sum_1^n l_\nu + w \frac{d q}{d t} + \frac{d^n q}{d t^n} = 0.$$

Diese Gleichung stimmt nun mit (III') der Form nach überein. *Es ist also in diesem Falle das System der n-Drähte durch einen einzigen Leiter zu ersetzen.* Der Widerstand (W), bez. der Selbstinductionscoefficient (L) dieses Drahtes sind in jedem Falle leicht zu berechnen. Es wird nämlich:

$$\frac{1}{W} = \sum_1^n \frac{1}{W_v}$$

und

$$\frac{1}{L} = \sum_1^n \frac{1}{L_v}.$$

9. Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Anfangsbedingungen

$$i_1 = i_2 = \dots = i_v = \dots = i_n = 0, \\ q = q_0, \quad (t = 0)$$

in jedem Falle die $n + 1$ constanten Grössen A_k zu berechnen gestatten.

(Eingegangen 20. Mai 1902.)

13. *Erdbewegung und Aether;*
von Egon R. v. Oppolzer.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissenschaft. in Wien.
 Mathem.-naturw. Klasse; 111. Abth. IIa. Februar 1902.)

Christian Doppler hat in einer wohl in Vergessenheit geratenen Abhandlung, die den Titel: „Ueber eine bei jeder Rotation des Fortpflanzungsmittels sich einstellende Ablenkung

der Licht- und Schallstrahlen“¹⁾ führt, folgende Behauptung aufgestellt:

„Wenn eine Wellenquelle Q (vgl. Fig. 1) auf ein um den Punkt O rotirendes, übrigens wie immer geformtes, und der Wellenfortpflanzung fähiges Object AB einen Wellenstrahl PQ sendet: so erleidet dieser innerhalb der Zeit seiner Bewegung durch AB nebst der etwa bei a und b stattfindenden gewöhnlichen Brechung auch noch eine andere eigentümliche Ablenkung von seiner ursprünglichen Richtung, die zunächst in der Rotation des die Wellen fortpflanzenden Objectes selber ihren Grund hat und die ich eben deshalb die *rotatorische* mir zu nennen erlaube. Diese Ablenkung des Strahles ist um so bedeutender 1. je grösser

die Winkelgeschwindigkeit des rotirenden Objectes AB ist, oder 2. je länger

1) Ch. Doppler, Böhm. Gesellsch. d. Wissenschaft. Neue Folge. 5.
 p. 419. 1845.

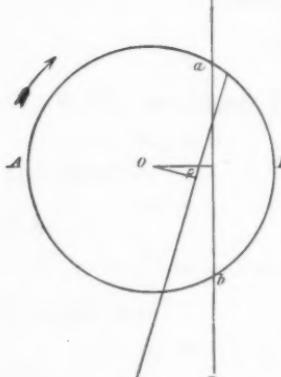


Fig. 1.

der Weg ist, den der Wellenstrahl im Objecte AB zu durchlaufen hat; und 3. je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Wellenstrahles in AB ist.“

Die Richtigkeit der Doppler'schen Behauptung leuchtet sofort ein, wenn das wellenfortpflanzende Medium sich samt dem Objecte mitdreht. Man hat sich seit den Aberrationserscheinungen gewöhnt, hiervon zu abstrahiren; so bemerkt Doppler weiter: „. . . Endlich würde die wirklich beobachtete rotatorische Ablenkung der Lichtstrahlen einen ganz augenscheinlichen Beweis für die Richtigkeit der Ansicht darbieten, dass derjenige in den Atmosphären der Planeten und Kometen enthaltene Aether, durch welchen die Fortpflanzung der Wellen bedingt ist, an ihrer rotatorischen, wie auch fortschreitenden Bewegung, gleichwie ihre Lufthüllen teilnimmt. Denn wäre *dies nicht der Fall*, so könnte sich überall keine rotatorische Ablenkung zeigen, da ja die ganze obige Deduction von dieser Voraussetzung ausgeht und auch nur unter dieser Voraussetzung gilt. Es fällt in der That schwer, an die Möglichkeit zu glauben, eine solche Voraussetzung noch zu bezweifeln. Gleichwohl hat Fresnel¹⁾, von zwei Seiten hart gedrängt, mit sichtlichem Widerwillen zwar, aber doch sich diesem Gedanken hingegeben. Die Wissenschaft aber, so däucht mich, darf es sich niemals erlauben oder es auch nur zulassen, dass dem gesunden Verstande des Menschen solch ein unnatürlicher Zwang einer vorgeblichen Erklärung zu liebe angethan werde . . .“

Da in jüngster Zeit Hr. Michelson²⁾ durch Versuche zu dem Resultate gelangt ist, dass man durch die Erscheinungen der Lichtstrahlen auf der Erdoberfläche vor folgenden Alternativen steht: 1. die Erde geht durch den Aether (oder vielmehr lässt den Aether durch ihre ganze Masse gehen) ohne merklichen Einfluss, 2. die Länge aller Körper wird verändert durch ihre Bewegung im Aether, 3. die Erde führt bei ihrer Bewegung den Aether mit sich bis auf Entfernungen von vielen Tausend Kilometern über ihrer Oberfläche, so dürfte es von Wichtigkeit sein, zu zeigen, dass der dritte Fall durch die

1) A. J. Fresnel, Ann. de chim. et phys. 9. p. 57. 1819.

2) A. A. Michelson, American Journ. of Sc. (4) 3. p. 475. 1897.

astronomischen Beobachtungen wesentlich eingeschränkt werden kann, ganz abgesehen von den Aberrationserscheinungen, wenn man nur den Doppler'schen Gedanken an der Hand der Beobachtungen prüft.

In *B* (vgl. Fig. 2) befindet sich ein Beobachter auf der Erdoberfläche. Ruht die Erde, so wird ein von dem Sterne *S* ausgehender Lichtstrahl das Auge des Beobachters so treffen,

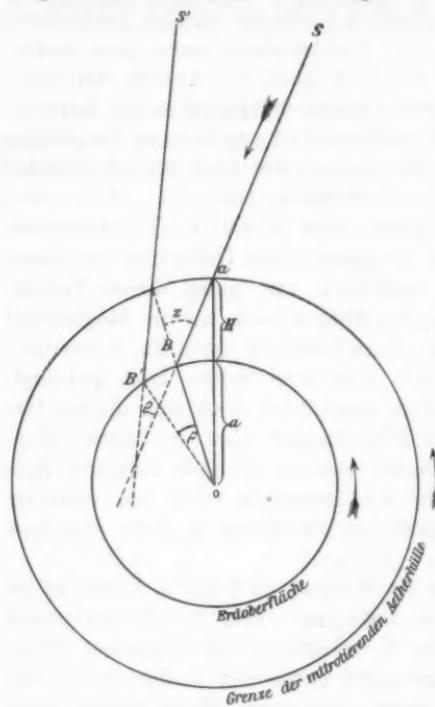


Fig. 2.

dass der Stern in der Richtung *BS* zu stehen scheinen wird. Bei Rotation der Erde wird aber, wenn der Lichtäther bis zur Höhe *H* über der Erdoberfläche mitrotiert, der im Punkte *a* auftreffende Strahl während seiner Fortpflanzung einfach mitgenommen und langt in *B'* in einer gegen die ursprüngliche Richtung *SB* um den Winkel *q* verschobenen Richtung *B'S'* an. Die Grösse dieses Winkels ist, wenn die Rotationsaxe der Erde auf dem Lichtstrahl senkrecht steht, gleich dem Producte aus der Winkelgeschwindigkeit Ω

der Erde in die Zeit *t*, welche der Lichtstrahl von *a* bis *B* braucht. Ist die Axe gegen den Lichtstrahl um den Winkel *p* geneigt, so hat man nach dem Prinzip der Zusammensetzung von Drehungen als Winkelgeschwindigkeit ω die Projection von Ω auf eine zum Lichtstrahle senkrechte Richtung anzusehen; hiermit wird:

$$\varrho = \omega \cdot t = \Omega \cdot \sin p \cdot t.$$

p bedeutet offenbar die Poldistanz des Sternes oder das Complement der Declination δ , es ist daher auch

$$\varrho = \Omega \cos \delta \cdot t.$$

Die Zeit t ergibt sich aus:

$$t = \frac{l}{c},$$

wo l die Länge des Weges aB und c die Lichtgeschwindigkeit in der bis zur Höhe H reichenden Aetherhülle bedeutet. c wird von der im Weltraum gültigen Geschwindigkeit unmerklich abweichen. Bezeichnet a die Länge des Erdradius, z die Zenitdistanz des Sternes, so erhält man aus dem Dreiecke BaO :

$$l^2 + a^2 + 2al \cos z = (a + H)^2 = a^2 + 2aH + H^2,$$

welche Beziehung sofort l als Function von a , δ , z und H darzustellen gestattet:

$$l = -a \cos z + \sqrt{a^2 \cos^2 z + 2aH + H^2}.$$

Die gesamte Verschiebung des Sternortes, die ersichtlich nur in der Richtung der täglichen Bewegung erfolgt, berechnet sich aus der Formel:

$$\begin{aligned} \varrho'' &= \Omega \cdot \frac{a}{c} \cdot \cos \delta \left[\sqrt{\cos^2 z + 2 \frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} - \cos z \right] \\ &= 0,3185'' \cos \delta \left[\sqrt{\cos^2 z + 2 \frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} - \cos z \right]. \end{aligned}$$

$$\Omega = 15'',$$

$$a = 6\,370\,289 \text{ m},$$

$$c = 300\,000\,000 \text{ m}.$$

In Doppler's Formel fehlt der Cosinus der Declination, sie gilt daher nur für Sterne, die gerade im Aequator stehen; ein Stern, der sich in der Richtung des Poles befinden würde, erleidet durch den hier erörterten Einfluss offenbar keine Ortsveränderung; Doppler's Formel ist daher mit dem Factor $\cos \delta$ zu versehen.

Der Winkel ϱ stellt eine *Correction an den scheinbaren Ort vor*, und zwar nur eine Correction in Rectascension, da die Verschiebung nur im Parallel der täglichen Bewegung eintreten kann; sie ist mit negativem Zeichen anzubringen, weil durch

den Transport des Lichtstrahles im Sinne der täglichen Bewegung die scheinbaren Rectascensionen vergrössert werden. Nehmen wir an, dass die Luft allein den Lichtvorgang vermittelt — oder, was auf dasselbe hinauskommt — dass der selbe an die Luft gebunden ist, so kann man die Höhe H zu 300 km festsetzen, wo die Luft auf die eindringenden Meteore noch einen merklichen Widerstand ausübt. Geht man mit diesem Werte in die obige Formel ein, so erhält man für Aequatorsterne folgende Correctionen (in Bogenseunden und Zeitsecunden) in den verschiedenen Zenitdistanzen.

Zenitdistanz	für $H = 300$ km		für $H = 1000$ km	
	ϱ''	ϱ^s	ϱ''	ϱ^s
0°	0,015''	0,001°	0,050''	0,003°
10	0,015	0,001	0,050	0,003
20	0,016	0,001	0,053	0,003
30	0,017	0,001	0,057	0,004
40	0,019	0,001	0,063	0,004
50	0,023	0,002	0,072	0,005
60	0,028	0,002	0,085	0,006
70	0,038	0,003	0,106	0,007
80	0,058	0,004	0,138	0,009
82	0,064	0,004	0,146	0,010
84	0,071	0,005	0,155	0,010
86	0,079	0,005	0,165	0,011
88	0,088	0,006	0,175	0,012
90	0,098	0,007	0,185	0,012

Derartige Fehler können sehr gut in den heutigen Beobachtungen stecken, ohne bemerkt zu werden; in 80° Zenitdistanz erreichen dieselben aber schon gerade einen Betrag, dessen Constatirung nicht unmöglich erscheint, wenn eine Beobachtungsreihe eigens für diese Frage passend angestellt würde; am geeignetsten wären Stationen in ganz geringen Breiten, die sehr genaue Passagenbeobachtungen im I. Vertical gestatten. Ist das Instrument mit einem Horrebow-niveau versehen, das eine sehr genaue Reduction auf gleiche Höhe bei einer westlichen und östlichen Passage gestattet, so würden obige Correctionen nicht verborgen bleiben. Man wird natürlich statt eines Sternes Sternpaare, die fast gleichzeitig im I. Vertical dieselbe Zenitdistanz erreichen und deren Rectascensionen sehr genau bestimmt sind, heranziehen, um

von zeitlichen Veränderungen möglichst unabhängig zu sein (Uhrgang, Änderungen in der Refraction, im Instrument etc.). Jedenfalls gestatten unsere heutigen Messmethoden mit Sicherheit die Frage zu beantworten, ob der Aether noch bis mehrere Hundert Kilometer über der Erdoberfläche mitgenommen wird, wenn wir von den Theorien der Aberration ganz absehen und nur den Doppler'schen Gedanken verwerten. Deshalb habe ich oben auch die rotatorischen Ablenkungen für $H = 1000$ km hinzugefügt, die selbst in mässigeren Zenitdistanzen schon messbar werden.

Die derzeitig vorliegenden Beobachtungen sind zur Untersuchung der vorliegenden Frage fast ganz ungeeignet. Die genauesten Messungen sind Zenitdistanzen im Meridiane, die von der obigen Correction ganz unberührt bleiben. Die genauesten Messungsreihen gehören dem Meridiane an, und hier können eben nur Rectascensionsbeobachtungen herangezogen werden, weil ja die Erscheinung nur in Rectascension wirkt. Die Rectascensionen müssten einen von der Zenitdistanz abhängigen Gang zeigen. Tief culminirende Sterne erhalten grössere Rectascensionen, sodass ein Vergleich der aus der oberen (O. C.) und unteren (U. C.) Culmination folgenden Rectascensionen einen Unterschied, und zwar (O. C.—U. C.) einen mit negativem Zeichen behafteten, aufweisen müsste. Die genauesten, auf guten Mirenbeobachtungen beruhenden Rectascensionsbeobachtungen liefert wohl die Bearbeitung der Pulkowaer Rectascensionen durch A. Wagner¹⁾; diesen entnehme ich die folgenden Differenzen in Rectascension:

Declination = δ	Rectascension (O. C.—U. C.)
35—40°	— 0,043°
40—45	— 0,012
45—50	— 0,006
50—55	— 0,001
55—60	— 0,004
60—65	+ 0,020
65—70	+ 0,011
70—75	+ 0,001
75—80	+ 0,012

1) A. Wagner, Observ. Pulkowa 12. p. 1. 1887.

Der mittlere Fehler dieser Differenzen liegt sicher etwas unter $0,005''$, sodass nur die erste Differenz, welche aus den Passagen der tiefsten Sterne ($z = 80-85^\circ$) besondere Beachtung verdient; auch lässt sich ein Gang mit der Declination ersehen; der Sinn der Differenz ist einer den obigen Betrachtungen entsprechender. Versuchen wir diese allein als Ursache dieser Differenz anzusehen, so hat die folgende Formel, in der l_o und l_u die von dem Lichtstrahl bei der oberen Culmination und unteren Culmination zurückgelegten Wegstrecken und φ die geographische Breite des Beobachtungsortes bezeichnen mögen, zur Ausgleichung zu dienen:

$$\begin{aligned}\varrho'' &= \frac{\Omega}{c} \cos \delta [l_o - l_u] \\ &= 0,3185'' \cos \delta \left\{ \left[\sqrt{\cos^2(\varphi - \delta) + 2 \frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} - \cos(\varphi - \delta) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[\sqrt{\cos^2(\varphi + \delta) + 2 \frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} + \cos(\varphi + \delta) \right] \right\}.\end{aligned}$$

Aus dieser Formel folgt, dass die Differenzen O. C.—U. C. mit H wachsen und, wie sich leicht zeigen lässt, dem Maximalwerte

$$\begin{aligned}\varrho'' &= -0,3185'' \cos \delta \{ \cos(\varphi - \delta) + \cos(\varphi + \delta) \} \\ &= -0,3185''. 2 \cos \varphi \cos^2 \delta \\ &= -0,21'' = -0,014''\end{aligned}\quad \left. \begin{array}{l} \text{für Pulkowa} \\ \varphi = 60^\circ, \\ \delta = 35^\circ, \end{array} \right\}$$

für $H = \infty$ zustreben. Die Differenzen können daher für die Pulkowaer Reihe den Betrag von $0,014''$ und überhaupt $0,021''$ niemals erreichen; die Differenz von $0,043''$ kann unmöglich ganz durch die besprochene Erscheinung erklärt werden. Wie schon Wagner bemerkt, röhrt sie von dem Umstände her, dass bei schlechteren Bildern die Rectascensionen grösser beobachtet worden sind. In der unteren Culmination, wo die Sterne tiefer stehen, sind naturgemäss die Bilder schlechter. Der Unterschied der Rectascensionen bei schlechter und besserer Bildbeschaffenheit steigt bei den Beobachtungen bis zu dem Betrage von $0,080''$ bei tiefstehenden Sternen an; der grösste Teil der Differenz $0,043''$ ist also sicherlich persönlichen Auf-fassungsfehlern zuzuschreiben, sodass selbst diese Beobachtungen keinen Beitrag für die vorliegende Frage liefern können und

dass überhaupt durch Rectascensionsbeobachtungen im Meridian ein günstiger Erfolg nur dann zu erwarten ist, wenn Auf-fassungsunterschiede eliminiert werden. Die Methode hätte den Vorteil, von Refractionsanomalien fast frei zu sein.

Die besprochene Erscheinung nennt Doppler „rotatorische Brechung“; er bemerkt unter Voraussetzung ihrer Realität, dass dieselbe manche wahrnehmbare Wirkung an den Erscheinungen der Himmelskörper zeigen würde. Der Schattenkegel des Jupiter müsste merklich verschoben werden, sodass die Verfinsterungen der Satelliten eine $\frac{1}{2}$ Minute verspätet eintreten; auch noch andere Folgerungen werden gezogen, auf die einzugehen sich bald Gelegenheit finden wird, da begründete Aussicht vorhanden ist, dass Doppler's Arbeiten auf diesem Gebiete durch einen Neindruck in nächster Zeit allgemein zugänglich gemacht werden. Ich möchte hier aber noch darauf hinweisen, *dass die „rotatorische“ Ablenkung im Laboratorium mit grösster Wahrscheinlichkeit verifizirt werden kann.*¹⁾

Wird eine cylindrische Scheibe einer durchsichtigen Substanz, deren Brechungsexponent μ und deren Durchmesser $2r$ heissen mögen, um ihre Axe in Rotation versetzt, dass die Winkelgeschwindigkeit (in Bogensecunden)

$$\omega'' = 360 \cdot 60 \cdot 60 \cdot N = 1296000 \cdot N$$

wird, wo N die Anzahl der Touren pro Secunde bedeutet, so ergibt sich für die rotatorische Ablenkung nach der obigen Betrachtung:

$$\varrho'' = \omega \cdot t = \omega \frac{2r}{c'} = 2r \frac{\omega}{c} \mu \quad \left. \begin{array}{l} r \text{ in Metern,} \\ N \text{ pro Zeitsecunde,} \end{array} \right\}$$

$$= 0,00432 \cdot 2r \mu \cdot N$$

wenn der Aether mit der Scheibe vollständig mitrotirt; denn die Geschwindigkeit c' ist ja gleich c/μ (c Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum). Nehmen wir eine Glasscheibe²⁾ von 1 m Durch-

1) Hierauf hat auch schon Doppler hingewiesen (Actenblätte der böhm. Gesellsch. d. Wiss. 5. (4) p. 517. 1846); allerdings dürfte die dort angegebene Vorrichtung kaum das Ziel erreichen.

2) Selbstverständlich kann statt einer Glasscheibe auch bloss ein Glasparalellipiped genommen werden, eventuell auch eine stark brechende Flüssigkeitsschicht, die passend eingeschlossen wird.

messer aus Flintglas oder Crownglas und erteilen ihr 1800 Touren pro Minute ($N = 30$), was durch Sicherung mittels Stahlringen technisch wohl gut ausführbar ist, so erhält man folgende messbare Ablenkungen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für Flint } (\mu = 1,74): \varrho'' = 0,226'' \\ \text{für Crown } (\mu = 1,60): \varrho'' = 0,207'' \end{array} \right\} \text{bei vollständiger Entrainirung.}$$

Denkt man sich aber das Verhältnis von Materie zum Aether so wie Fresnel¹⁾, so hat man die Formel mit der Entrainirungs-constanten:

$$\alpha = \left. \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2} \right\} \begin{array}{l} \text{für Flint } \alpha = 0,6697 \\ \text{für Crown } \alpha = 0,6094 \end{array}$$

zu multipliciren. Es werden dann die Ablenkungen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für Flint } \varrho'' = 0,151'' \\ \text{für Crown } \varrho'' = 0,126'' \end{array} \right\} \text{bei teilweiser Entrainirung.}$$

Diese Multiplication rechtfertigt sich so: Nach Fresnel wird bei einer mit der Geschwindigkeit v bewegten Materie die Geschwindigkeit des in ihr enthaltenen Aethers nicht v , sondern

$$v \cdot \alpha = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2} \alpha.$$

Der Aether bleibt gleichsam zurück, und die Winkelgeschwindigkeit ist daher mit α zu multipliciren. Durch Versuche Fizeau's²⁾ und Michelson's³⁾ ist der Fresnel'sche Factor bestätigt, auch führen die Greenwicher⁴⁾ Versuche mit wassergefüllten Fernrohren, wenn man die gang und gäbe Aberrationstheorie als richtig ansieht, zur Fresnel'schen Formel. Nach alledem erscheint es sehr plausibel, dass auch bei diesen Versuchen die Entrainirungsconstante einzuführen ist, ohne damit die Fresnel'schen Vorstellungen als der Wirklichkeit entsprechend anzusehen.

Der besprochene auf Doppler's Gedanken basirende Versuch ist deshalb von höchstem Interesse, weil hier die Bewegung der Materie *senkrecht zum eindringenden Lichtstrahl* erfolgt. Der

1) A. J. Fresnel, Ann. de chim. et de phys. 9. p. 57. 1819.

2) H. L. Fizeau, Compt. rend. 33. p. 849. 1851.

3) A. A. Michelson u. E. W. Morley, Sillim. Journal (8) 31. p. 377. 1886.

4) Vgl. z. B. H. Poincaré, Mathematische Theorie des Lichtes p. 281. 1894.

Versuch wird *also dieselbe fundamentale Bedeutung besitzen* wie der Fizeau'sche, der Greenwicher und der Michelson'sche Interferenzversuch, der eingangs erwähnt wurde. Ja er wird die Richtigkeit der Lorentz'schen Anschauungen zu prüfen gestatten; denn soweit ich diese übersiehen kann, darf nach ihnen bei dem obigen Versuch *überhaupt keine Ablenkung* erfolgen. Die Rotation der Scheibe lässt den Aether in Ruhe, dieser dehnt nach Lorentz nur die Scheibe während der Rotation, was aber offenbar keine Ablenkung hervorrufen kann. Sowohl die rein phänomenologischen (vollständige Mitnahme der Wellenbewegung), wie auch die Fresnel'schen (teilweise Entrainirung des Aethers) Anschauungen führen zu merklichen rotatorischen Ablenkungen durch die Glasscheibe, die Lorentz'schen zu keinen. Die ersteren nehmen an, dass die Wellenbewegung durch das Mittel selbst fortgepflanzt, von dem Mittel einfach fortgeführt wird, die Fresnel'schen, dass bei der Rotation der Scheibe ein Aetherwirbel entsteht, dessen Winkelgeschwindigkeit kleiner ist, als die der Scheibe, die Lorentz'schen, dass der Aether in Ruhe verharrt und auch die Wellenbewegung in ihrer Richtung erhalten bleibt.¹⁾

1) Sollte bei dem Versuche nicht die nötige Ruhe der Axe zu erzielen sein, so wird man von der optischen auf die photographische Beobachtung (Momentaufnahmen) übergehen müssen, welch letztere eine Elimination der Axenunruhe gestatten wird. Auch die Ablenkung wird man durch Verzehrung der Tourenzahl und durch innere Reflexionen wesentlich, z. B. auf nahe eine Bogenseconde steigern können. Als nicht undenkbar ist es zu bezeichnen, dass die Beobachtungen eine Andeutung einer Dispersion liefern können, indem die rotatorische Ablenkung eine Function des Brechungsexponenten ist.

(Eingegangen 19. Mai 1902.)

14. *Ueber künstlichen Dichroismus bei flüssigen Krystallen und Hrn. Tammann's Ansicht;*
von O. Lehmann.

Bereits früher habe ich Versuche beschrieben¹⁾, welche beweisen, dass die Richtkraft der Moleküle flüssiger Krystalle durch gelöste fremde Stoffe beeinträchtigt werden kann. Die Doppelbrechung der Mischung erweist sich nämlich geringer als die der reinen Substanz. Zusätze von Benzophenon und Hydrochinon, deren Mischbarkeit mit der flüssig krystallinischen Modification des Azoxyanisols von Schenk²⁾ bez. Roozeboom³⁾ aufgefunden wurde, eignen sich recht gut für solche Versuche. Man kann mittels derselben die Doppelbrechung so weit vermindern, dass selbst bei verhältnismässig dicken mikroskopischen Präparaten jene brillanten Polarisationsfarben hervortreten, die ich früher durch langandauernde Erwärmung der Substanz auf ca. 180° erhalten hatte. Besteht nun aber eine Wirkung der fremden Substanz auf die Krystallmoleküle, so ist zu erwarten, dass auch umgekehrt eine Wirkung der letzteren auf die Moleküle der Beimischung existirt, d. h. dass diese durch die Krystallmoleküle zu mehr oder weniger regelmässiger Anordnung gezwungen werden können, welche sich bei gefärbten Substanzen durch Auftreten von *Dichroismus* kundgeben muss.

Schon am angegebenen Orte habe ich Versuche erwähnt, welche thatsächlich die Möglichkeit der Erzeugung von solchem künstlichen Dichroismus von flüssigen Krystallen zu beweisen schienen. Insofern aber die benutzten Präparate bereits eine eigene Färbung besassen und nur in sehr geringem Maasse Farbstoffe aufnahmen⁴⁾, waren die Versuchsresultate mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Neuerdings nun bin ich durch

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 682. 1900.

2) R. Schenk, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 556. 1899.

3) Bakhuis Roozeboom, K. Akad. Amsterdam p. 636. 1902.

4) Den erwähnten Beispielen wären noch beizufügen Mischungen von Azoxyanisol mit Safranin oder Methylenblau.

die Freundlichkeit des Hrn. Bakhuis Roozeboom in den Besitz eines neuen Präparates gekommen, welches völlig farblose flüssige Krystalle bildet und deshalb ganz ausgezeichnet für solche Färbeversuche geeignet ist. Es ist die *Methoxyzimtsäure*, dargestellt von Romburg, welche nach den mir gemachten Angaben bei $170,6^{\circ}$ in die trübe flüssig krystallinische Modification übergeht und bei $181,5^{\circ}$ klar (isotrop) flüssig wird.

Die Eigenschaften der Krystalltropfen dieser Substanz, ihr Verhalten im polarisierten Licht, die Erscheinungen beim Zusammenfliessen zweier oder mehrerer Tropfen sind ungefähr dieselben, wie ich sie früher beim Azoxyanisol und Azoxyphenetol beschrieben habe. Ich gedenke in einer ausführlicheren Arbeit hierauf zurückzukommen.

Vorläufig habe ich nur einige flüchtige Versuche gemacht, ob sich etwa durch Beimischung von Farbstoffen künstlicher Dichroismus erzeugen liesse, und zwar mit gutem Erfolge.¹⁾ Als Färbemittel eigneten sich insbesondere Safranin, Alkannin und Alizarin. Tropfen, welche die Lage Fig. 5 in Tafel I meiner oben eitirten Abhandlung hatten, erschienen in zwei farblose und zwei farbige Quadranten geteilt, die gefärbten wie in der Figur, mit dunkler Contur hervortretend.²⁾ Abweichend war nur die Lage der Quadranten, welche die entgegengesetzte wie bei der Figur war, d. h. diejenige, wie sie bei früheren Versuchen (l. c. p. 684) durch Beimischung von Zucker oder Cholesterylbenzoat erhalten wurde. Auch die Rotation der Tropfen erfolgte wie bei diesen Mischungen im Sinne des Uhrzeigers. Nachdem so die Möglichkeit der künstlichen Erzeugung von Dichroismus bei flüssigen Krystallen ausser Zweifel gestellt war, versuchte ich, ob nicht auch bei halbfüssigen („fliessenden“) Krystallen ähnliches zu erhalten wäre, um hierdurch einen Uebergang herzustellen zu den künstlich gefärbten festen Krystallen, welche ganz ähnlichen Dichrois-

1) Versuche, die flüssigen Krystalle der Methoxyzimtsäure zu färben mit Pikraminsäure, Fuchsin, Alkaliblau, Chrysoidin, Eosin und Modebraun, hatten keinen Erfolg, da diese Farbstoffe nicht aufgenommen wurden.

2) D. h. diejenigen, für welche der Brechungsexponent erheblich grösser ist, als der der umgebenden isotropen Flüssigkeit. Es scheint dies ein für alle Färbungen, sowohl natürliche wie künstliche, bei flüssigen Krystallen gültiges Gesetz zu sein.

mus zeigen, und so den Nachweis zu führen, dass beide Erscheinungen im Grunde identisch und auch die Kräfte, welche die Moleküle des eingelagerten Farbstoffs zwingen, regelmässige Stellung anzunehmen, in beiden Fällen die gleichen sind.

In der That zeigten beispielsweise mit Alkannin gefärbte Mischungen der Methoxyzimmtsäure mit dem gleichfalls farblosen *Cholesterylbenzoat* (wobei sich sehr fein lamellierte Tropfen bildeten, wie sie früher [l. c. p. 687] bei anderen halbfüssigen Mischungen beschrieben wurden) sehr deutlich hervortretenden Dichroismus (farblos-blassrot).

Sehr deutlich konnte ferner Dichroismus erhalten werden bei fliessenden Krystallen von *ölsaurem Ammoniak* in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Safranin, Methylenblau oder Modebraun. Die fliessend weichen Krystalle erschienen in derjenigen Stellung, in welcher die Conturen nur undeutlich hervortraten, d. h. der Brechungsexponent nahezu gleich dem der Lösung war, ungefähr gleich stark gefärbt wie die umgebende Lösung, in der dazu senkrechten Stellung, in welcher die Umrissse verhältnismässig scharf sichtbar waren, dagegen nahezu farblos. Versuche mit Alizarin, Alkannin und Vesuvin ergaben keine Färbung.¹⁾

Nach diesen Versuchen erscheint es recht wohl möglich, dass die von Tammann²⁾ beschriebene, bald mehr bald weniger intensive gelbe Färbung der Präparate von Azoxyanisol, Azoxyphenetol etc. zum Teil bedingt ist durch den von Rotarski daraus abgeschiedenen braunen Stoff von unbekannter Zusammensetzung, der besonders gut in die festen Krystalle eingeht, aber weniger gut in die flüssigen und daher bei der Bildung der letzteren (nach Tammann) in Form feiner Tröpfchen (?) abgeschieden wird.³⁾

Der Dichroismus der krystallinisch-flüssigen Modificationen jener Substanzen ist also vielleicht teilweise ein künstlicher. Ein Grund zur Behauptung der Nichtexistenz flüssiger Krystalle lässt sich aber nicht daraus ableiten. Gleiches gilt von den

1) Ob es möglich ist, flüssige Krystalle auch ohne Auftreten von Dichroismus zu färben, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

2) G. Tammann, Ann. d. Phys. 8. p. 106. 1902.

3) Die von mir untersuchten Präparate sind blassgelb und zeigen keine Tröpfchenausscheidung.

weiteren, von Tammann angegebenen Gründen, welche ihn zu einer anderen Auffassung der Erscheinungen veranlasst haben und nun im einzelnen noch näher besprochen werden sollen.

1. Tammann beginnt mit den Worten: „Die sogenannten flüssigen Krystalle, für welche man stark *getrübte* Schmelzen *klarer* Krystalle hält ... sind Emulsionen zweier Flüssigkeiten, die bei der Krystallisation einen klaren Krystall bilden“ (l. c. p. 103 u. 105. Nr. 3). Der Hauptgrund, welcher ihn zu dieser Auffassung veranlasst, ist wie er weiter mitteilt, die (angebliche) „Thatsache“, dass alle sogenannten flüssigen Krystalle gleichmässig milchig getrübt sind (l. c. p. 105. Nr. 2). Er wundert sich sehr, dass ich auf die Frage, warum alle flüssigen Krystalle trübe sind, während sonst doch Krystalle stets klar sind, nicht eingegangen bin.

Dem kann ich nur entgegenhalten, dass mir von einer solchen Thatsache überhaupt nichts bekannt ist. Die von mir unter dem Mikroskop beobachteten *einfachen* flüssigen Krystalle waren alle durchaus ebenso klar wie andere Krystalle, ich habe nie eine Trübung bei denselben bemerken können. Freilich *Aggregate* von zahlreichen verschiedenen orientirten Individuen, mit freiem Auge betrachtet, erscheinen trübe aus gleichem Grunde, aus welchem auch Aggregate gewöhnlicher doppeltbrechender Krystalle trübe oder undurchsichtig erscheinen, auch wenn die Zwischenräume mit einer Flüssigkeit von gleichem mittleren Brechungsexponenten erfüllt sind. Erscheint doch z. B. weisser Marmor, welcher aus zahlreichen verschiedenen orientirten, dicht verwachsenen Individuen besteht, aus diesem Grunde weiss, während isländischer Doppelspat vollkommen durchsichtig ist. Quarzkristalle, welche aus einem rechts- und linksdrehenden Individuum verwachsen sind, lassen sich allerdings im gewöhnlichen Licht nicht von einem einheitlichen Krystall unterscheiden, aber selbst hier tritt das innere Gefüge (nach Kundt) bei Beobachtung im Schlierenapparat deutlich hervor. Künstliche Zwillingslamellen in Kalkspat kann man schon gut bei gewöhnlicher Beleuchtung erkennen und wenn nun gar, wie es bei ausgedehnteren Massen von flüssigen Krystallen der Fall ist, zahlreiche sehr kleine Individuen verschiedener Orientirung aneinander grenzen, in

welchen die Anordnung der Moleküle nicht einmal eine parallele, sondern eine solche ist, dass eine linsenartige Wirkung zu stande kommt¹⁾, so ist klar, dass die Lichtstrahlen den Complex, auch wenn er sich zwischen parallelen Glaswänden befindet, durchaus nicht ungehindert durchsetzen können, sondern zahllose innere Brechungen und Reflexionen erleiden, wie etwa wenn sie durch einen Brei aus feinem Glaspulver und Wasser hindurchgingen, welcher aus diesem Grunde bekanntlich trüb erscheint.

Das erste Argument Tammann's gegen die flüssigen Krystalle ist somit durchaus nicht stichhaltig. Die Behauptung, alle flüssigen Krystalle seien trübe, trifft nicht zu und entschiedene Verwahrung muss ich gegen die angeführte Fassung des einleitenden Satzes erheben, welche die Vermutung erweckt, ich hätte überhaupt trübe Schmelzen klarer Krystalle als flüssige Krystalle bezeichnet. Schon in einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich mit Nachdruck betont, dass manche klare Krystalle trübe Schmelzen ergeben, welche keineswegs flüssige Krystalle, sondern Emulsionen sind. Die Erkenntnis der Existenz flüssiger Krystalle ist aus ganz anderen Beobachtungen hervorgegangen, welche ich genügend ausführlich beschrieben zu haben glaube.

2. Als zweites wesentliches Moment, welches gegen die Annahme der Existenz flüssiger Krystalle spricht, bezeichnet Tammann die Schwierigkeiten, welche der üblichen Theorie der Krystallstructur bereitet werden.

Von meinem Standpunkt kann ich es nur dankbar begrüssen, dass ein so hervorragender Forscher auf dem Gebiet der Aggregatzustände, wie Hr. Tammann, dem wir sehr bedeutungsvolle, mit bewundernswertem Geschick durchgeführte Arbeiten gerade auf dem Gebiet des Ueberganges vom flüssigen zum festen Zustand verdanken, das Wort ergriffen hat, um nachdrücklich auf die Tragweite des neuen Begriffes hinzuweisen und dessen Unverträglichkeit mit der bisherigen Krystallstructurtheorie und sehr vielem, was sich daran anschliesst, insbesondere der alten Krystalloptik, der

1) Vgl. p. 665 und Fig. 4, Taf. 1 meiner oben citirten Abhandlung.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 236. 1901.

Lehre von der physikalischen Isomerie von den Aggregatzuständen etc.¹⁾

Freilich lassen sich die durch die flüssigen Krystalle gefährdeten alten Theorien nicht retten durch die Erklärung Tammann's, dass er bisher einen Beweis für die Existenz flüssiger Krystalle nicht habe finden können, um so weniger, als er vollständig darauf verzichtet, die zahlreichen Eigentümlichkeiten, welche flüssige Krystalle tatsächlich zeigen und die von mir in der citirten Arbeit, wie ich glaube, genügend deutlich beschrieben sind, bei Emulsionen einer Flüssigkeit in einer zweiten (als welche nach seiner Auffassung die fraglichen Präparate zu betrachten wären), sei es durch Experimente, sei es durch theoretische Erwägungen abzuleiten.

Solange er diesen Beweis nicht zu erbringen im stande ist, erscheint seine Emulsionshypothese zur Erklärung der Erscheinungen vollkommen wertlos.

3. Nach Tammann soll das Cholesterylbenzoat im trübflüssigen Zustande „ein Gemenge von Sphärokristallen und

1) Die optischen Eigenschaften der flüssigen Krystalle beweisen nämlich deutlich, dass nicht die Art der Zusammenlagerung (die *Aggregation*) der Moleküle gemäss der alten Raumgittertheorie, sondern die Symmetrieverhältnisse in der Constitution der einzelnen Moleküle die optischen Eigenschaften bestimmen, was auch recht wohl mit der neueren elektromagnetischen Lichttheorie, insbesondere der Elektronentheorie (vgl. W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. 3. p. 9. 1901 u. O. Lehmann, Verh. d. nat. Ver. Karlsruhe 15. p. 38. 1902) übereinstimmt.

Da für enantiotope Modificationen die optischen Eigenschaften verschieden sind, folgt weiter, dass deren Moleküle verschieden zusammengesetzt sein müssen und wegen der Aehnlichkeit mit Molekülverbindungen, dass ihre Grösse verschieden sein muss. Weil nun aber die Moleculargewichtsbestimmungen wesentliche Unterschiede der Grösse nicht erkennen lassen, folgt weiter, dass diese Modificationen nicht als chemisch-polymere Körper aufgefasst werden dürfen, dass man mit Recht, wie es in meiner Abhandlung über physikalische Isomerie geschehen ist, von einer *physikalischen Polymerie* und von *physikalischen Molekülen* im Gegensatz zu chemischen spricht (vgl. auch W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2. II. Teil. p. 404. 1897).

Aus gleichen Gründen ist ferner zu schliessen, dass die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers (in Wirklichkeit kann ein Körper deren viel mehr haben, salpetersaures Ammoniak hat z. B. vier feste Zustände) physikalisch-polymere Modificationen sind und eine Continuität der Aggregatzustände im Sinne der van der Waals'schen Theorie nicht besteht

einer isotropen Flüssigkeit sein, die sich in einem verticalen Rohr durch Absitzen voneinander trennen, wodurch die obere Schichte klar wird". Diese Beobachtung findet ihre Erklärung einfach darin, dass sich bei längerer starker Erhitzung infolge chemischer Umsetzung¹⁾ ein in Sphärokristallen auftretendes neues chemisches Product bildet, welches sich infolge seiner Schwere zu Boden setzt, während das Restproduct der Spaltung gelöst bleibt und die Bildung der flüssig krystallinischen Modification verhindert. Beim Durcheinanderschütteln des gebildeten Absatzes und der klaren Schmelze wird man niemals die reinen fliessenden Krystalle zurückerhalten.

4. Tammann's Behauptung, die *Verschiebungselasticität* der flüssig krystallinischen Modification des Cholesterylbenzoats sei nicht verschieden von der der isotrop flüssigen, trifft nicht zu, weil bei letzterer eine Verschiebungselasticität überhaupt nicht nachgewiesen ist (sonst dürfte sie überhaupt nicht als Flüssigkeit bezeichnet werden), während bei der ersteren (die nicht als Flüssigkeit bezeichnet werden darf) sich das Vorhandensein der Verschiebungselasticität deutlich dadurch kund giebt, dass eckige Stücke derselben in der isotropen Flüssigkeit schweben können, ohne durch die Oberflächenspannung in Tropfenform gezwungen zu werden.²⁾

Dass die *innere Reibung* der beiden Modificationen nicht viel verschieden ist, ändert hieran gar nichts, denn nicht durch die Grösse der inneren Reibung ist, wie Hr. Tammann noch immer anzunehmen scheint, der Unterschied zwischen dem flüssigen und festen Aggregatzustand bedingt, sondern durch das Vorhandensein oder den Mangel von Verschiebungselasticität, einer Grösse, welche von der inneren Reibung vollständig verschieden ist und damit in keinem Zusammenhang steht, wie ich schon mehrfach ausgeführt habe.³⁾

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 469. 1889.

2) O. Lehmann, l. c. Wäre die Oberflächenspannung gleich 0, so müsste Mischung beider Flüssigkeiten eintreten.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 699. 1900. Solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, tritt innere Reibung nicht auf, denn durch elastische Deformation entsteht lediglich Spannungsenergie. Erst nach Ueberschreiten der Elasticitätsgrenze tritt Gleiten der Moleküle ein, die Deformationsarbeit setzt sich in Wärme um und man

5. Weshalb Tammann aus der Thatsache, dass unreines Azoxyanisol und Azoxyphenetol beim Uebergang in die trübe Schmelze braune Substanz ausscheiden, deren Menge bei heller gefärbten Präparaten natürlich geringer ist als bei dunkler gefärbten¹⁾, schliessen zu müssen glaubt, dass bei völliger Abwesenheit des Farbstoffes die Bildung der flüssig-krystallinischen Modification „aller Wahrscheinlichkeit nach“ nicht mehr eintreten würde²⁾, ist mir vollkommen unverständlich. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde vielmehr genau das Umgekehrte eintreten, da vielfache Versuche gezeigt haben, dass die Umwandlungstemperatur der flüssigen Krystalle in die isotrope Flüssigkeit durch fremde Zusätze sehr bedeutend erniedrigt wird, somit die Bildung der flüssigen Krystalle um so besser, d. h. in um so grösserem Temperaturintervall beobachtet werden kann, je reiner die Substanz ist.

6. Meine mikroskopischen Versuche haben gezeigt³⁾, dass die am Objectträger und Deckglas haftenden Moleküle eine richtende Wirkung auf die benachbarten auszuüben vermögen, welche sich von diesen auf die nächstfolgenden und so durch die ganze Masse hindurch fortsetzt, selbst dann, wenn sich die Masse in Bewegung befindet. Tamman leugnet die Möglichkeit einer solchen Wirkung, weil keine anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen möglich sind, da ja den flüssigen Krystallen Verschiebungselasticität fehlt. Durch eine einfache Betrachtung kann man sich indes davon überzeugen, dass solche anziehende Kräfte zur Ausübung der richtenden

könnte geradezu die Grösse der inneren Reibung bestimmen, indem man die Deformationsarbeit durch die Dehnung oder Stauchung als den Weg der Kraft dividirt. Dabei müssten natürlich die Wärmeerscheinungen, welche auch die reine elastische Deformation hervorzubringen vermag (vgl. R. Rühlmann, Handbuch d. mechan. Wärmetheorie 1. p. 517. 1876. und die Versuche von Ph. Forchheimer, durch Messung der Temperaturänderungen bei der Dehnung die Elasticitätsgrenze von Metallen zu bestimmen [Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 29. p. 202. 1885]), mit berücksichtigt werden.

1) Ein intensiv braunes Präparat, welches ich Hrn. Prof. Scholl verdanke, war aus Alkohol krystallisiert. Beim Umkrystallisiren aus Xylol entstanden gelbe Krystalle.

2) Vgl. G. Tammann, Ann. d. Phys. 8. p. 106. 1902.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 41. p. 529. 1890.

Wirkung nicht durchaus notwendig sind. Man denke sich z. B. Bernsteinkugeln, in deren Mitte kleine Magnetnadeln eingeschlossen sind, in einer specifisch gleich schweren Flüssigkeit schwebend und in Bewegung befindlich, ähnlich wie man sich die Moleküle einer Flüssigkeit bewegt denkt. Eine anziehende Kraft zwischen zwei Kugeln kann nicht auftreten, da jede beide Magnetismen in gleicher Menge enthält. Nun erzeuge man in der Masse ein magnetisches Feld, etwa indem man an der Gefäßwand ein kleines Magnetstäbchen befestigt. Als bald wird natürlich eine Drehung zunächst der benachbarten und dann der entfernteren Kugeln eintreten, wie sie dem Verlauf der magnetischen Kraftlinien entspricht. Es stellt sich in der Masse, gleichgültig ob sich diese in Ruhe oder in Bewegung befindet — sind doch auch im Rubezustand die einzelnen Kugeln in Bewegung —, eine regelmässige innere Structur her, welche nur bedingt ist durch die Lage des an der Gefäßwand befestigten Magneten und jeder Lagenänderung desselben folgt.

7. Wenn nun Tammann weiter behauptet, die Hypothese einer solchen Richtkraft sei von mir erst ad hoc erfunden worden und im übrigen entbehrliech, so ist ihm augenscheinlich ganz entgangen, dass ich mich aus anderen Gründen schon sehr oft mit dieser Richtkraft der Krystallmoleküle beschäftigt habe.¹⁾

Schon meine erste Arbeit über das Wachstum der Krystalle²⁾ hatte das Ergebnis, dass *Löslichkeit* des Stoffes die erste Bedingung der Krystallisation ist. Hieraus war zu schliessen, dass den sich ansetzenden Molekülen die Möglichkeit geboten sein muss, sich frei zu drehen, dass also auch eine Kraft thätig sein müsse, welche diese für die orientirte Anlagerung der Moleküle nötige Drehung hervorbringt. Weitere Beobachtungen über die Umwandlung fester enantiotroper und monotroper Modificationen schienen zu zeigen, dass hier die Krystallisation in der festen Masse mit verschiedener Geschwindigkeit fortschreitet, je nach der gegenseitigen Orientirung, am schnellsten bei derjenigen gegenseitigen Stellung,

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 25. p. 186. 1885; vgl. ferner Molecularphysik I. p. 156; II. p. 376 (oben) u. p. 427 (unten).

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1. p. 433. 1877.

in welcher die neue Modification bei der Umwandlung der alten sich von selbst bildet, bei welcher also die geringste Drehung der Moleküle erforderlich ist. Die Erscheinung der künstlichen Färbung der Krystalle¹⁾, sowie die der elektrolytischen Krystallisation regten aufs neue die Frage an, welche Kraft die parallele Richtung der Moleküle bedingt, nachdem insbesondere die Erhaltung der wesentlichen Eigentümlichkeiten der Farbstoffe bei der Einlagerung in einen Krystall mit Entschiedenheit hatte erkennen lassen, dass mit punktförmigen Molekülen (gemäss der alten Raumgittertheorie) eine Erklärung der optischen Eigenschaften der Krystalle nicht möglich ist, sondern der Grund der optischen Eigentümlichkeiten in der complicirten Beschaffenheit der Moleküle gesucht werden muss²⁾, eine Annahme, welche durch die Auffindung der flüssigen Krystalle und die Elektronentheorie in vollkommenster Weise bestätigt wurde. Vermutlich sind elektrische oder elektrodynamische Kräfte die Ursache der Richtkraft.

8. Wesentlichen Wert legt Tammann auf Versuche von Rotarski, welchem es gelang, die Temperatur des Klarwerdens durch vierfache Destillation um 6,5° zu erniedrigen, während diese Temperatur für den Destillationsrückstand stieg. Wenn man mit Tammann annimmt, dass hierbei eine chemische Änderung der Substanz nicht stattgefunden habe, so ist die nächstliegende Erklärung der Beobachtung die, dass das benutzte Präparat mit einem leichtflüchtigen Stoff unreinigt war, dessen Hauptmenge in das Destillat überging und dessen Klärungstemperatur stark erniedrigte, während die

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894.

2) Dass der Dichroismus künstlich gefärbter Krystalle in der Regel in der Weise hervortritt, dass die Krystalle nur für die eine Schwingungsrichtung des Lichtes gefärbt erscheinen, für die andere dagegen farblos, weist darauf hin, dass sich die Farbstoffmoleküle den elektrischen Wellen gegenüber ähnlich wie Drahtstückchen verhalten, d. h. im wesentlichen nur nach einer Richtung elektrisches Leitungsvermögen besitzen. Dass bei den reinen Farbstoffkrystallen der Dichroismus nicht in derselben Weise hervortritt, wäre dann dadurch zu erklären, dass hier (ähnlich wie bei der Einlagerung in reguläre oder optisch-einaxige Krystalle) die Moleküle nicht alle parallel sind, sondern nach zwei oder drei Richtungen gegeneinander um 90 Grad (bei anderen Systemen um andere Winkel) verdreht sein können.

Depression dieser Temperatur im Rückstand entsprechend geringer wurde. Der Versuch beweist also nichts gegen die Existenz flüssiger Krystalle.

9. Etwas schwieriger zu erklären erscheint die weitere Beobachtung, dass wenn ein Präparat in einem 15 cm langen und 0,5 cm weiten vertical stehenden zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt wurde, nach längerer Zeit die Klärung nicht mehr gleichzeitig an allen Punkten, sondern zuerst oben bei niedriger Temperatur und dann erst bei etwas höherer Temperatur unten eintrat und dass nach dem Umrühren diese Ungleichheit wieder verschwand. „Dieses Verhalten ist typisch für eine Emulsion“, sagt Tammann, somit sind die flüssigen Krystalle „Emulsionen“.

Abgesehen davon, dass eine solche Umkehrung des Satzes vom logischen Standpunkte nicht zulässig ist, insofern auch bei reinen flüssigen Krystallen ähnliche Verschiedenheiten auftreten können (z. B. infolge chemischer Umlagerung durch die langdauernde Erwärmung und Aufsteigen der zunächst an den Wänden gebildeten chemisch veränderten leichteren Schichten) zeigen gerade Tammann's Versuche, dass die flüssigen Krystalle unmöglich eine Emulsion sein können, denn typisch für eine Emulsion ist auch, dass nachdem durch Umrühren die ungleichmässige Verteilung wieder beseitigt wurde, die Emulsion sich wieder vollkommen wie zu Anfang verhält. Das ist aber nach der eigenen Angabe Tammann's bei den flüssigen Krystallen durchaus nicht der Fall. Während nämlich anfänglich das Klarwerden von oben nach unten im Laufe *einer Stunde* stattfand, wobei die Temperatur um mehr als *fünfzehn Grade* stieg, beanspruchte der Vorgang nach dem Umschütteln nur noch eine *halbe Stunde* bei einer Temperaturzunahme von kaum *drei Grad*. Dieser Versuch spricht zugleich entschieden für eine chemische Aenderung der Substanz durch die Erwärmung.¹⁾

10. Wenn schliesslich Tammann, um die Tropfenbildung der flüssigen Krystalle und die Erscheinungen beim Zusammenfliessen der Tropfen zu erklären, auf eine Arbeit von Budde²⁾

1) Es sei hier auch hingewiesen auf die Versuche Kronstein's über den Einfluss lang andauernder Erhitzung auf Leinöl etc.

2) E. Budde, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 586. 1891.

hinweist, nach welcher ein Nebel von feinen Chloroformtröpfchen in Wasser ebenfalls eine Oberflächenspannung haben soll, wie sie sich an der Grenze zweier verschiedenartiger Flüssigkeiten vorfindet und die Erscheinung beim Zusammenfliessen zweier schwebender Tropfen bedingt, so kann ich dem nur entgegen halten, dass sich in jener Arbeit keine Andeutung darüber findet, dass sich ein solcher freischwebender Chloroformnebel in Wasser zu einer Kugel abzurunden sucht, oder zwei solche kugelförmige Nebel zusammengebracht zu einer Kugel zusammenfliessen, wie man es bei flüssigen Krystallen beobachtet. Solange solche Versuche nicht vorliegen, halte ich die Existenz einer Oberflächenspannung an der Grenze einer Emulsion nicht für erwiesen, um so weniger als selbst Tropfen der von manchen als Emulsionen betrachteten colloidalen Lösungen, z. B. von Gummiarabicumlösung oder Syrup in Wasser, Tropfen von Asphaltlösung in Terpentin und dergleichen, bei welchen doch die Teilchen sicherlich einander relativ sehr nahe stehen, keinerlei Neigung zeigen, sich kugelig abzurunden, oder zu runden Tropfen zusammen zu fliessen.

11. Als letztes Argument gegen die flüssigen Krystalle führt Tammann an, dass man „bei einer ungezählten Anzahl von auf ihr Schmelzen untersuchten Stoffen nichts gefunden hat, was auf die Existenz flüssiger Krystalle deuten könnte.“

Auch dies beweist gar nichts gegen die flüssigen Krystalle, sondern beweist nur, dass die von mir eingeführte Art der Untersuchung chemischer Präparate nach mikrophysikalischen Methoden¹⁾ zu Entdeckungen führen kann, welche durch die gewöhnlichen chemischen Methoden nicht gewonnen werden können. Derartige Proben hat diese Methode schon mehrfach abgelegt und es ist merkwürdig, dass sie trotz der Hülfe, die sie dem Chemiker bietet, heute, nach mehr als einem Vierteljahrhundert, in chemischen Laboratorien noch immer fast vollständig unbekannt ist.²⁾

1) Vgl. O. Lehmann, *Molecularphysik*, Leipzig 1889; *Krystallanalyse*, Leipzig 1891.

2) Vgl. auch K. Schaum, *Sitzungsber. d. Ges. z. B. d. Naturw.* in Marburg, p. 59. 1898.

Beispielsweise war die Existenz der „Umwandlungstemperatur“ enantiotroper Modificationen zur Zeit der Publication meiner ersten Arbeiten (1876) noch vollkommen unbekannt¹⁾, obschon auch damals schon eine ungezählte Anzahl von Stoffen auf ihr Schmelzen, d. h. ihr Verhalten bei Erhöhung der Temperatur untersucht war und die Erscheinung der Enantiotropie, wie meine Untersuchungen ergeben haben, keineswegs eine sehr seltene ist.

Wohl hatte namentlich Frankenheim bereits eine ziemlich zutreffende Vorstellung über die Umwandlungerscheinungen gewonnen, doch war die Zahl der bekannten Beispiele zu gering und eine Scheidung von den chemisch isomeren Körpern, welche ganz abweichendes Verhalten zeigten, damals noch nicht möglich, sodass allgemein angenommen wurde, die Temperatur möge zwar bei dem einen Stoff in dieser, bei dem anderen in jener Weise die Umwandlung beeinflussen, in erster Linie sei aber die Entstehung der Modificationen bedingt durch die Art und Weise der chemischen Darstellung der Substanz, die Natur des Lösungsmittels bei der Krystallisation etc. Ver-

1) Gmelin-Kraut's vorzügliches Handb. d. Chem. 1. (1) Heidelberg 1877 z. B. behandelt die Umwandlung des Schwefels auf 20 eng bedruckten Seiten (p. 150—170). Der Umwandlungstemperatur wird aber keine Erwähnung gethan. Entdecker der Umwandlung der monosymmetrischen Schwefelkrystalle in rhombische war E. Mitscherlich (Pogg. Ann. 19. p. 415. 1821; 24. p. 264. 1823). Ueber die Rückwandlung haben zuerst Marchand u. Scheerer (Zeitschr. f. prakt. Chem. 24. p. 146. 1841) geschrieben. (Vgl. auch W. Haidinger, Pogg. Ann. 6. p. 191. 1826.) Bei Quecksilberjodid beobachtete ebenfalls Mitscherlich zuerst die Umwandlung im einen und anderen Sinne (Pogg. Ann. 28. p. 117. 1838; 37. p. 638. 1836). Er war auch der Entdecker der Umwandlungswärme (Pogg. Ann. 92. p. 363. 1858; für Quecksilberjodid wurde die Umwandlungswärme zuerst von R. Weber, Pogg. Ann. 100. p. 137. 1857 bestimmt). Ferner versuchte er bereits durch Beobachtung der Verzögerung im Gang der Temperatur bei der Erwärmung oder der Abkühlung die „Grenztemperatur“, bis zu welcher eine Modification existiren kann, zu bestimmen. Er fand dabei, dass bestimmte Werte für diese Temperatur nur zu erhalten sind, wenn man die Krystalle mit einem Lösungsmittel befeuchtet und hinreichend grosse Mengen von Substanz anwendet. (Identische Werte für die Grenztemperatur bei Hin- und Rückwandlung können, wie meine mikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, nur erhalten werden, wenn die beiden Modificationen in Berührung sind. Capillare Spalten hemmen die Umwandlung.)

gebens wird man in den Lehr- und Handbüchern der Physik und Chemie der damaligen Zeit nach einem Hinweis auf die Umwandlungstemperatur suchen. Selbst in dem bekannten Werke von Gibbs wird ausdrücklich erwähnt, dass feste Modificationen keine bestimmte Umwandlungstemperatur haben können. Es heisst dort:¹⁾

„Wenn wir indessen die Fälle, in welchen wir die Zustände als chemisch verschiedene betrachten und welche ausserhalb des Bereiches dieser Arbeit liegen, ausser acht lassen, so rechtfertigt die Erfahrung die oben gemachte Voraussetzung (dass jeder der in Berührung miteinander stehenden Zustände ohne endliche Änderung des Druckes und der Temperatur in den anderen übergehen kann), wenigstens als annähernd genau, wenn einer der Zustände der flüssige ist. *Sind aber beide fest, so fehlt die nötige Beweglichkeit der Anteile.* Es muss daher beachtet werden, dass die nachfolgende Untersuchung zusammengesetzter Zustände nicht ohne Einschränkung auf den Ausnahmefall anzuwenden ist, dass wir zwei verschiedene feste Zustände derselben Stoffs bei derselben Temperatur und demselben Druck haben. Es kann hinzugefügt werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei solchen festen Zuständen von dem, wenn einer der Zustände der flüssige ist, etwa in der Art sich unterscheidet, wie in der Statik ein durch *Reibung* bedingtes Gleichgewicht von dem einer reibunglosen Maschine, in welcher die wirkenden Kräfte sich so im Gleichgewicht halten, dass die kleinste Änderung derselben eine Bewegung in entsprechender Richtung hervorbringen wird.²⁾“

Die Physiker und Chemiker der damaligen Zeit verhielten sich gegen die Ergebnisse meiner mikroskopischen Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur nicht minder ab-

1) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, p. 43. Anm. 1. Leipzig 1892.

2) Die grosse Arbeit von W. Gibbs „Ueber das heterogene Gleichgewicht“ ist gleichzeitig mit meinen ersten Untersuchungen (1876—1878) erschienen. (Mein Beobachtungsjournal beginnt mit dem Winter 1872/73, die Arbeit über Krystallwachstum und phys. Isomerie wurde 1876 als Doctordissertation der Strassburger philosoph. Facultät eingereicht. Der erste Teil derselben ist in dem Werke von Gibbs (l. c. p. 380, Anm. 1) citirt.)

lehnend, als manche heute gegenüber den flüssigen Krystallen. Noch im Jahre 1882 schrieb mir J. H. van't Hoff, dass er sich vergebens bemüht habe, nach meinem Verfahren die Umwandlungstemperatur des Schwefels genauer als $\pm 5^{\circ}$ zu bestimmen, sodass ich, wenn ich nicht bei den zahlreichen anderen Versuchen, insbesondere bei salpetersaurem Ammoniak, die Gewissheit gewonnen hätte, dass der Umwandlungspunkt ein ganz bestimmter Temperaturpunkt ist, wohl selbst wieder bezüglich der Existenz der Umwandlungstemperatur des Schwefels in Zweifel geraten wäre.¹⁾

Nicht minder ablehnend verhielten sich Physiker und Chemiker und ganz besonders die Krystallographen gegen die Ergebnisse meiner mikroskopischen Untersuchungen über die Bildung von Mischkrystallen aus nicht isomorphen Körpern; war doch die Lehre, dass *nur isomorphe Körper miteinander mischbar sein können*, geradezu der Hauptpfeiler der mineralogischen Systematik und das Umkrystallisiren eines der häufigst gebrauchten Mittel chemischer Reinigung. Man lese z. B. die heftigen Angriffe, die seiner Zeit der hervorragende Chemiker Kopp gegen mich gerichtet hat.²⁾ Selbst Arzruni³⁾, welcher meine Untersuchungen über enantiotrope und monotrope Umwandlungen mit Sorgfalt berücksichtigt, und gerade zu einer meiner wichtigsten Arbeiten über nicht isomorphe Mischungen⁴⁾ die Anregung gegeben hatte, verhält sich diesen neuen Ergebnissen gegenüber noch sehr zurückhaltend und in noch höherem Grade J. W. Retgers⁵⁾, welcher die Beschreibung der Mischbarkeit nicht isomorpher Körper geradezu aus den Lehrbüchern ferngehalten wissen will, weil die Beschränkung der Mischbarkeit auf isomorphe Substanzen „eine der allernützlichsten Ansichten sei“. Erst J. H. van't Hoff, dem ich gelegentlich die Ver-

1) Bei *Mischkrystallen* ist eine Reibung im Sinne von Gibbs sicher vorhanden (vgl. O. Lehmann, Molecularphysik I. p. 788. 1888). Die von Th. Reicher bestimmte Umwandlungstemperatur des Schwefels ist nicht die Temperatur der Umwandlung im festen Zustand, sondern die Temperatur gleicher Löslichkeit beider Modificationen (l. c. p. 681).

2) H. Kopp, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 17. p. 1114. 1884; O. Lehmann, l. c. p. 1733 und Wied. Ann. 51. p. 47. 1894.

3) A. Arzruni, Phys. Chem. d. Krystalle, Braunschweig 1893.

4) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 15. 1887.

5) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 42. 1894.

suche persönlich demonstriren konnte, hat durch seine bekannte Arbeit¹⁾ und durch die Consequenzen, die er daraus gezogen hat, den Widerstand gebrochen, sodass heutzutage der Gegenstand ein bekanntes Capitel der Lehrbücher bildet. Derartige Erfolge mikrophysikalischer Studien liessen sich noch mehr anführen²⁾; die gegebenen Beispiele mögen indes genügen, um zu zeigen, dass, wenn man auch bei einer ungezählten Anzahl von Untersuchungen bisher die flüssigen Krystalle nicht aufgefunden hat [ebenso wie früher die ausserordentlich häufige Erscheinung der Bildung nicht isomorpher Mischkrystalle (künstlicher Färbung von Krystallen) sich der Beobachtung trotz unzähliger Krystallisationsversuche entzogen hat], das Ergebnis der mikrophysikalischen Untersuchung deshalb nicht unrichtig zu sein braucht.

Freilich arbeitet dieselbe nicht mit Formeln zur Gewinnung exakter Resultate, was manchen abschreckt. Doch sind solche für eine exakte Untersuchung nicht durchaus erforderlich, wie z. B. Plücker's Untersuchungen über Geometrie der Lage zeigen, welche zuerst wegen des Mangels an Formeln eine so schroffe Zurückweisung erfuhren, dass Plücker's Publicationen überhaupt nicht mehr in deutschen Zeitschriften erfolgten. Dennoch ist heute die synthetische Geometrie eine allgemein anerkannte unentbehrliche Ergänzung der mathematischen Wissenschaften.

Ich habe die Ueberzeugung, dass Jeder, der nicht befangen ist in dem Vorurteil gegen die mikroskopische Beobachtung und die Bildung flüssiger Krystalle nicht nur mit freiem Auge, sondern auch auf diesem Wege studirt, nicht verstehen wird, weshalb immer wieder aufs Neue Zweifel an deren Existenz laut werden.

Karlsruhe, den 30. Mai 1902.

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 324. 1890.

2) Vgl. O. Lehmann, Versuchsergebnisse und Erklärungsversuche, Karlsruhe, Jahraus 1899. Ich möchte insbesondere noch hinweisen auf die Arbeit über das Wandern der Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber (O. Lehmann, Wied. Ann. 38. p. 396. 1889). Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 96. 1890) bemerkt zu diesen Versuchen: „Von einer Wanderung der Ionen in dem *bisher gebräuchlichen* Sinne kann nur bei Elektrolyten die Rede sein, deren Ionen sich in einem Lösungsmittel befinden.“

(Eingegangen 31. Mai 1902.)

15. Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases; von A. Schmidt.

Zu dem unter obiger Aufschrift in diesen Annalen¹⁾ gegebenen, gegen meine in den „Beiträgen zur Geophysik“²⁾ veröffentlichte Anschauungen gerichteten Beweis habe ich drei Bemerkungen zu machen.

1. Hr. Exner verwechselt die beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v . Unter Voraussetzung constanten Wertes von g erhalte ich für den Gesamtenergieinhalt einer bis zur Temperatur $J = 0$ hinaufreichenden Luftsäule den Ausdruck

$$\int_0^{\infty} (\varrho g h + c_v \varrho T) dh \quad \text{statt} \quad \int_0^{\infty} (\varrho g h + c_p \varrho T) dh.$$

Stelle ich mir nämlich vor, die ganze Luftsäule sei in sehr kleine Zellen abgeteilt, so könnte ich ihr durch Abkühlen die Energiemenge

$$\int_0^{\infty} c_v \varrho T dh$$

entziehen und es bliebe nur noch die andere Energiemenge

$$\int_0^{\infty} \varrho g h dh$$

zurück, die Energie der Lage. Eine solche vollständig gegen die Umgebung abgeschlossene Luftsäule ist gar keines Austausches von Arbeitsenergie mit ihrer Umgebung fähig, für sie als Ganzes giebt es keine adiabatische Zustandsänderung, denn hierfür genügt die Wärmedichtheit der Wände nicht, sondern es bedarf eines Rapportes mit aussen durch Arbeit

1) F. M. Exner, Ann. d. Phys. 7. p. 683. 1902.

2) A. Schmidt, Beiträge zur Geophysik 6. p. 1ff.

von Druck und Gegendruck, Volumenänderungen einzelner Teile aber ziehen die anderen in Mitleidenschaft. Hr. Exner hat sicher meine Ausführungen über diesen Punkt auf p. 19 des citirten Aufsatzes übersehen.

2. Dass Hrn. Exner's Resultat trotz der erwähnten Verwechslung zu dem zweiten Hauptsatz stimmt, hat seinen guten Grund. Schon vor Jahren hat Hr. A. Ritter¹⁾ in den „Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie“ einen sehr schönen Satz bewiesen, gegen welchen ich nichts einzuwenden habe, obgleich ich mit anderen Ausführungen des verehrten Autors nicht ganz harmonire. Der Satz lautet: „Wenn der gesamte in der Luftsäule enthaltene Energievorrat unverändert bleibt, so ist die Höhe des Schwerpunktes der Luftsäule vom Temperaturgradienten unabhängig.“ Demnach besteht die Gesamtenergie bei den verschiedensten Temperaturverteilungen, wenn sie constant ist, aus zwei constanten Teilen. Es handelt sich nur noch darum, denjenigen Temperaturgradienten zu finden, welcher dem nur von der Temperaturverteilung abhängigen Entropiemaximum entspricht. Das ist selbstverständlich die Temperaturgleichheit.

3. Hr. Boltzmann war bemüht, für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes einen mechanischen Beweis aus den Grundsätzen der kinetischen Gastheorie abzuleiten, er suchte ohne Voraussetzung des zweiten Hauptsatzes die Temperaturgleichheit als Gleichgewichtsbedingung für eine verticale Luftsäule nachzuweisen. Diese Beweisführung ist ihm nach meinen nicht widerlegten Ausführungen nicht gelungen, Hrn. Exner's Beweis setzt das zu Beweisende, die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes bei den Zustandsänderungen schwerer Gase, voraus. Man kann von der Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes so vollständig überzeugt sein, wie vom mechanischen Gesetz der Trägheit, — und diese beiden Naturgesetze stehen wohl in der intimsten Beziehung zu einander —, und man kann nichtsdestoweniger der Loschmidt'schen Ansicht huldigen, dass die Schwere in den Gasen eine Temperaturdifferenz zwischen oben und unten bewirke. Bewirkt doch die Gravitation auch

1) A. Ritter, Anwendungen der mechan. Wärmetheorie, § 17. Gleichung (173). Leipzig 1882.

entgegen dem Gesetze der Trägheit eine Ablenkung der Planeten von ihrer Trägheitsbahn!

In einer demnächst in den „Beiträgen zur Geophysik“ erscheinenden Fortsetzung meines erwähnten Aufsatzes habe ich Veranlassung genommen, die Frage vom Standpunkt der Thatsachen, besonders der aeronautischen Erfahrungen, weiter zu behandeln und ich hoffe der von Loschmidt erfolglos gegen Hrn. Boltzmann vertretenen Anschauung werde die allgemeine Anerkennung nicht mehr lange fehlen.

(Eingegangen 8. Juni 1902.)

16. *Erwiderung auf die von Hrn. Voigt
bezüglich meines Aufsatzes über den zweiten
Hauptsatz gemachten Bemerkungen;
von Alfred Denizot.*

Das Urteil des Hrn. Voigt¹⁾ über meine Arbeit veranlasst mich, einiges auf dasselbe zu erwideren.

In meinen Ausführungen²⁾ war ich bemüht zu zeigen, dass die Betrachtung des Wirkungsgrades des Carnot'schen Prozesses die Annahme verlangt, dass der integrirende Factor nur eine Function der Temperatur sei. Ich hätte dieses nur einfacher zeigen sollen, so wie mir das ursprünglich klar geworden ist: Geht man nämlich für den integrirenden Factor von der einfachen Annahme aus, dass er nur eine Function der Temperatur sei, so erhält man für $-d\ln g$ einen Ausdruck, welcher andererseits gleich dem Wirkungsgrad des unendlich kleinen Carnot'schen Prozesses ist; also schliesse ich rückwärts, der Wirkungsgrad des Carnot'schen Prozesses ist nur eine Function der Temperatur. Oder man kann sich dabei noch eines anderen Weges bedienen, den ich auch ursprünglich in meiner Abhandlung anführen wollte: Man zeigt zunächst, dass der integrirende Factor, über den man zunächst keine specielle Annahme macht, auf die Betrachtung des Carnot'schen Kreisprozesses führt; alsdann macht man Gebrauch von der Thatsache (indem man sich z. B. des in Kirchhoff's Vorlesungen diesbezüglichen Beweises bedient), dass der Wirkungsgrad eines Carnot'schen Prozesses von der Natur des vermittelnden Stoffes unabhängig ist und kann dann auch dasselbe in Bezug auf den integrirenden Factor schliessen. Bei dieser Art der Betrachtung kommt die Deutung der Grösse $(\partial u / \partial t) dt$ gar nicht vor; dann könnte man auch den Aus-

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 8. p. 472. 1902.

2) A. Denizot, Ann. d. Phys. 7. p. 358. 1902.

druck — $d \ln g$ modifizieren, er würde aber auch gleich sein dem Ausdruck

$$\frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p},$$

der später zur Definition der absoluten Temperatur benutzt wird. Die von mir gegebene Lösung für den integrirenden Factor ist nicht die einzige, aber eine mögliche, die einen physikalischen Sinn ergibt.

Ich möchte noch bemerken, dass, wenn ich dem Ausdruck $(\partial u / \partial t) dt$ die Deutung der bei constantem Volumen der Substanz zugeführten Wärme beilege (was Hr. Voigt in seiner Bemerkung nicht hinzufügt) und diesen Ausdruck in Bezug auf den Carnot'schen Process gleich Null setze, dieses vollkommen den Thatsachen beim Carnot'schen Process entspricht. Diesen Ausdruck, den ich mit der beigegebenen Deutung gleich Null setze und der mich zu einem Trugschluss führen soll, beziehe ich — und dieses habe ich auch hervorgehoben — nur auf das gezeichnete Viereck und nicht auf die wirkliche Zustandsänderung, die stattgefunden hat oder stattfinden wird. Der mit der Substanz ausgeführte Carnot'sche Process hat nichts mit der wirklichen Zustandsänderung zu thun; er dient nur zur Definition bez. Messung der absoluten Temperatur. Wenn diese durch den Wirkungsgrad eines Carnot'schen Kreisprocesses eindeutig bestimmt ist, dann ist auch das totale Differential q/ϑ eindeutig bestimmt.

Ausserdem will ich ausdrücklich hervorheben, dass ich nicht glaube (was Hr. Voigt von mir annimmt), dass man, ohne Körper von speciellen Eigenschaften, z. B. die idealen Gase, heranzuziehen, den zweiten Hauptsatz vollständig erweisen kann. Die von mir dargelegte Methode giebt ja vorläufig keinerlei Aufschluss über die irreversiblen Änderungen.

Durch die vorliegenden Erklärungen glaube ich meine früheren Ausführungen vollständig aufrecht erhalten zu können.

Charlottenburg, 1. Juni 1902.

(Eingegangen 2. Juni 1902.)





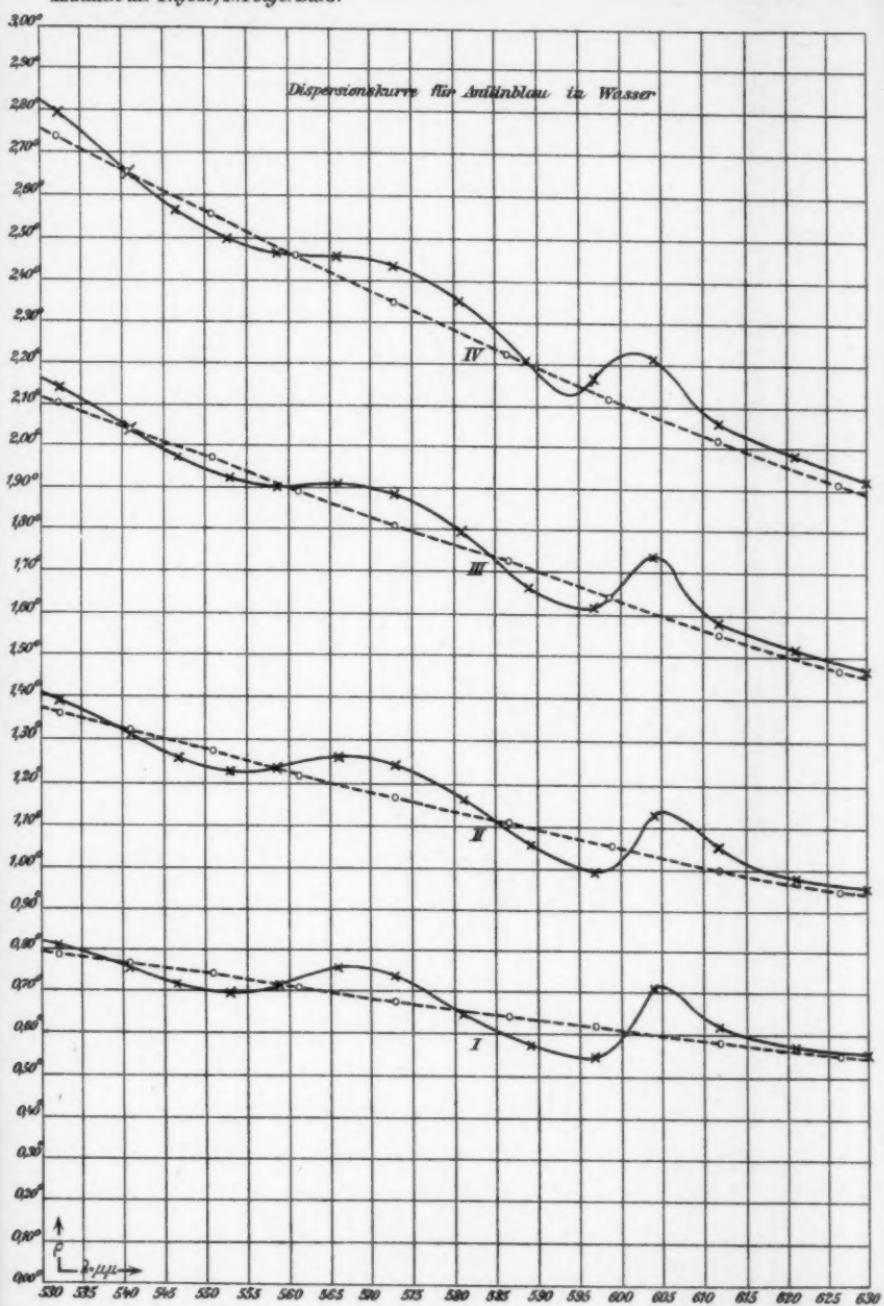
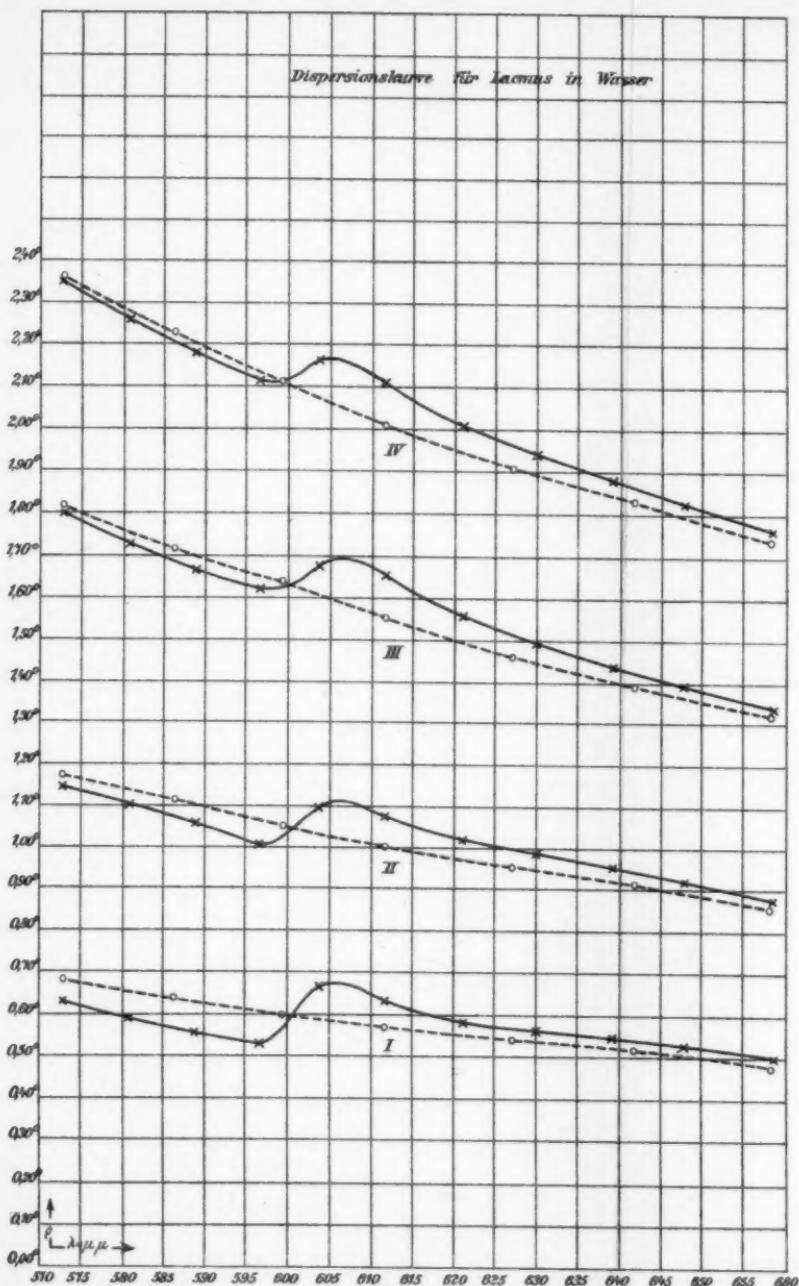
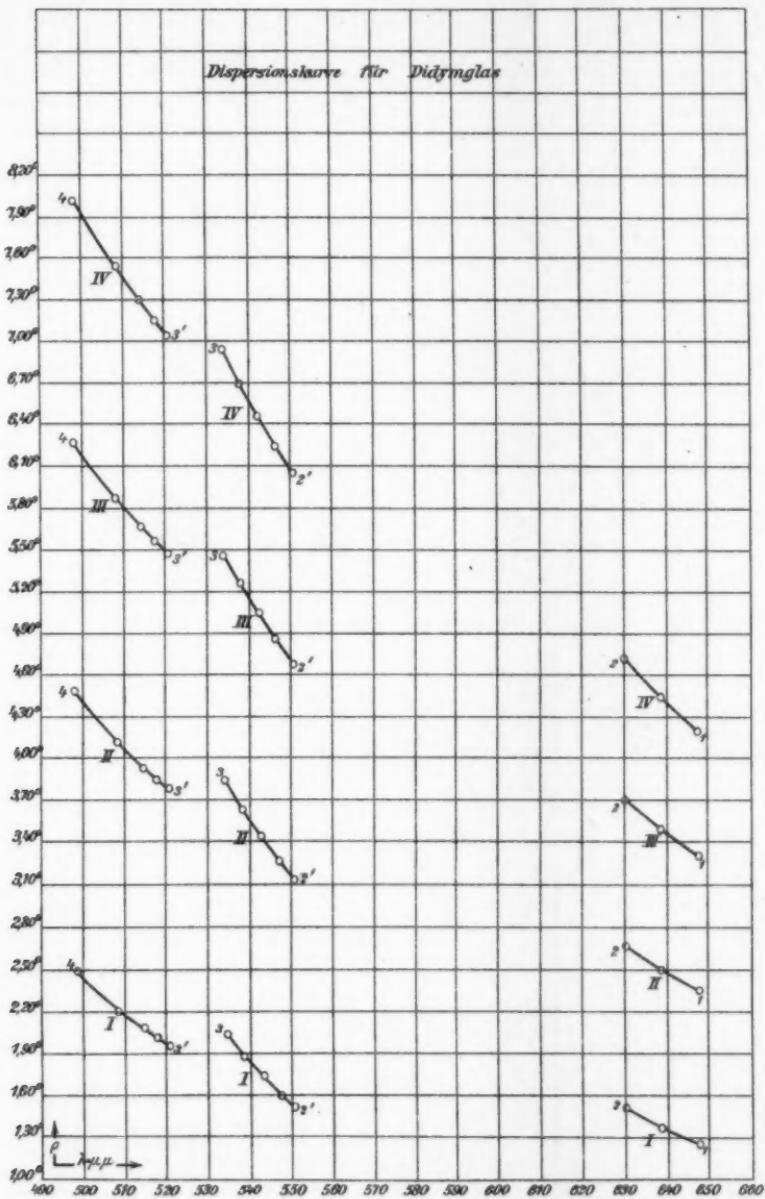


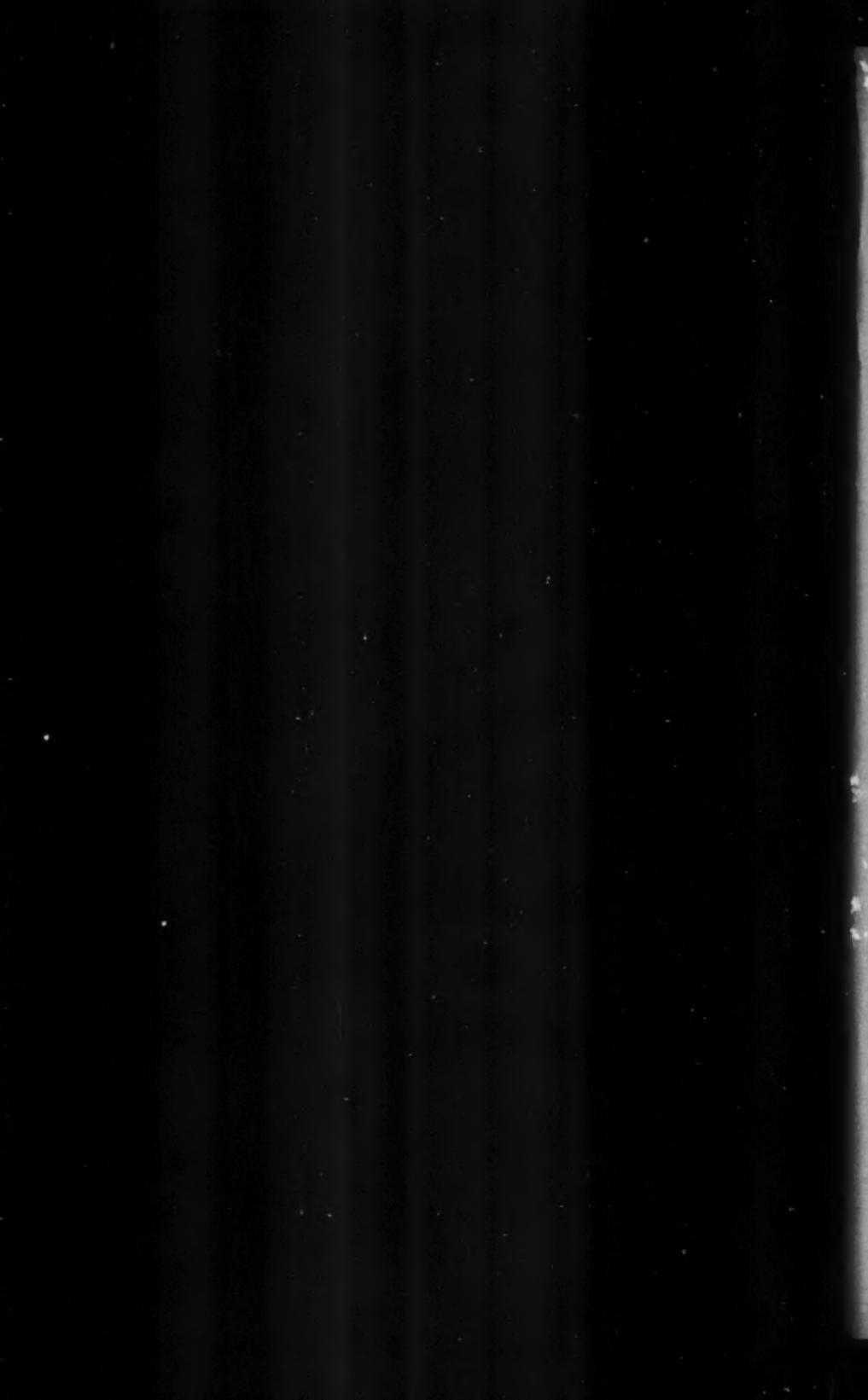
Fig. 1.



Schmauss.

Fig. 3.





The European Weston Electrical Instrument Co.

G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische
Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

*Die
„Weston'schen Fabrikate“
sind unerreicht in jeder
Beziehung und warnen
wir vor geringwerthiger
Nachahmung.*

= Cataloge =
auf Anfrage gratis.



Weston tragbares Galvanometer.
Empfindlichkeit
0,000002 per Millimeter Ausschlag.

Radioactives Wismuth (POLONIUM)

von höchster Wirksamkeit,
nach Marekwald.

„Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. XXXV. No. 12.“

Radiumpräparate.

Interessenten steht Preisliste gern zu Diensten.

Fabrik chemischer Präparate

von

Dr. Richard Sthamer, Hamburg 8.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

JAUMANN, G., Leichtfassliche Vorlesungen über Elektrizität und Licht. 8°. [XII, 875 S. m. 188 Abb.] 1901. M 6.—; geb. M 7.20

Das Buch, das volkstümlichen Universitätsvorlesungen seine Entstehung verdankt, verfolgt das Ziel, Anfänger an Hochschulen in die schwierige Maxwell'sche Theorie einzuführen und Lehrern an Mittelschulen bei ihren Bemühungen, den Unterricht modern zu gestalten, einige Hilfe zu bringen.

Die Darstellung blieb bei aller Leichtfasslichkeit und gedrängten Kürze stets in strengem Anschlusse an die Faraday-Maxwell'sche Theorie. Manches, was in den älteren Darstellungen die Grundlage der Elektrizitätslehre zu bilden schien, verdient gegenwärtig in einem elementaren Lehrbuch kaum mehr Erwähnung, und manches, was früher kaum den Fachleuten verständlich war, muss nun in den Beginn des Unterrichts gestellt werden.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890:

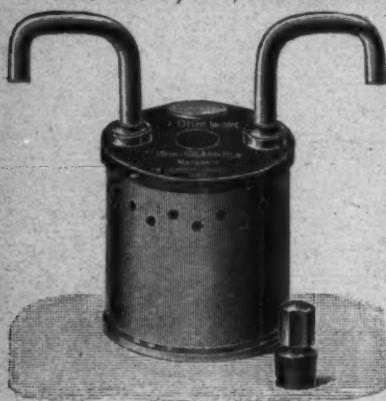
Präzisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode

der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde,
vii: 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1895.)

Normal-Widerstände von 0,0001—100000 Ohm.
— Abzweig-Widerstände von 1—0,0001 Ohm mit
Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommes-
sung bis 5000 Amp. — Rhomben-, Wheatstone'se
Brücke, Thomson'sche Doppelbrücke für alle
Messbereiche, mit Stössel oder Kurbelschal-
tung, in jeder gewünschten Ausführung. —
Komposition-Apparate für genaue Spannungs-
messung in 8 Modellen. — Normal-Elemente,
beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichs-
anstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch
als Präzisionswiderstände beglaubigt. — Ver-
kaufslager von Manganin-Draht und -Blech
von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— **Illustrierte Preisliste.** —



Photometer

Spectral-Apparate

Projektions-Apparate

Glas-Photogramme

Optisches Institut von A. Krüss

Inh.: Dr. Hugo Krüss

HAMBURG.

Carl Zeiss, Optische Werkstätte, Jena.

Berlin NW., Dorotheenstr. 29. II.

London W., 29 Margaret Street, Regent Street.

Spektrometer und Refractometer für feste und flüssige Körper

(14 verschiedene Modelle) für physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen, für Lehr- und Uebungszwecke, für die Zwecke der praktischen Optik, für kristallographisch-mineralogische Untersuchungen und für chemisch-technische Zwecke.

Prismen jeder Art und optisch-physikalische Präparate. Spektroskope.

(Hand- und Taschenspektroskope, Vergleichsspektroskope für die gleichzeitige Beobachtung von zwei bez. drei Spektren.)

Winkel- und Längenmessapparate.

(Goniometer, Dickenmeaser, Comparatoren, Sphärometer, Focometer.)

Interferenzapparate.

(Dilatometer, Interferenzmessapparat, Interferenzstischechen etc.)

Interferenzrefractometer und Schlierenapparate.

Stereoskopischer Entfernungsmesser.

und verschiedene zu Demonstrationszwecken dienende Instrumente.

Ausführung von Neuconstructionen optischer Apparate nach speziellem Auftrag.

Beschreibung der einzelnen Apparate und Preislisten werden auf Wunsch gratis und franco zur Verfügung gestellt.

Ausserdem stehen Interessenten gratis und franco zur Verfügung unsere Kataloge über:

Mikroskope und mikroskopische Hilfsapparate,
Apparate für Mikrophotographie und Projection,
Mikroprojectionsapparate für durchfallendes und auffallendes Licht,
Photographische Objective und optisch-photographische Hilfsapparate,
Zeiss-Feldstecher und Relief-Fernrohre,
Neue binoculare und monoculare Stand-(Aussichts-)Fernrohre,
Astronomische Objective und Instrumente.

Rich. Magen,

Optiker und Mechaniker,
Berlin NW. 40, Scharnhorststr. 34a.

Für Spiegelgalvanometer:

Plansparallel-Spiegel v. 3 bis 30 mm Durchm.
Ganz dünn u. leicht, sowie Hohlspiegel von
14 mm Durchm. 1—1 $\frac{1}{2}$, etc. bis 3 Mr. Focus.
Glascalen von $\frac{1}{2}$ bis 1 m. Mtr. lang. Massen-
stäbe in Glas u. Metall (in beliebigen Inter-
valen) bis 1 $\frac{1}{2}$ mm genau. Interferenzgitter
für Schulen von 10—400 Striche per mm.
Plansparallelglas jeder Stärke. Glasprismen.
Metallspiegel in Spiegelmetall.

Preisverzeichniss gratis.

Paul Kröplin,

Bützow i. M.,
mech. Werkstätte für Lehrmittel,
Motorbetrieb,
liefert als Spezialität

Apparate

nach Hertz, Marconi, Tesla,
Röntgen, Lodge und Lecher.

Funkeninductoren und polarisirte Relais.

Alleinvertrieb für Oesterreich-Ungarn:
A. Pichlers Wittwe u. Sohn, Wien.

Wissenschaftliche und technische Instrumente für elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a.M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln
reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes
Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 8 Ausgaben — deutsch, englisch,
französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält ins-
besondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,
alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,
sämmtliche von Fr. Kohlrausch konstruirten Apparate,
neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler
für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Specialitäten:

Vacuumelektroscopie nach H. Pflaum.

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate —
Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche
— Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren.
Glaspräzisionsinstrumente.



Elektrizitätsgesellschaft

Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

Schlitten-, Schiefer- und Porzellan-
widerstände von 15 \mathcal{M} an.

Schalttafeln
auf Schiefer oder Marmor
für physikalische,
medizinische und technische Zwecke.

Dynamo-Maschinen, Elektromotoren,
sowie

Messinstrumente jeder Art.

Anfertigung elektrischer Apparate nach
Zeichnung oder näherer Angabe.

— Hauptkatalog gratis. —

Neuer Widerstand oder Brücke
mit 100- u. 1000-Teilung.

D. R. Patent a.

A. HAAK, Jena.

Glastechnische

und

mechanische Werkstätte.

Thermometer für Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate und Röhren
nach Geissler, Crookes,
Hittorf, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Inductoren und Unterbrecher.

Apparate zu Tesla-Versuchen.

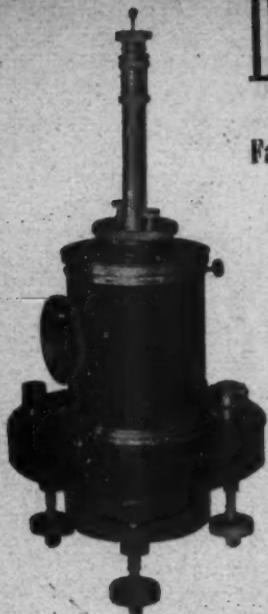
Complette
Röntgen-Einrichtungen.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

Dr. Rud. Franke & Co.

Ges. m. b. H.

Fabrik elektrischer Messinstrumente
HANNOVER.



Präcisions-Zeiger-
Instrumente

für

Strom- und Spannungsmessungen.

Spiegelgalvanometer.

Widerstände für Messzwecke.

Kompensatoren.

Kurvenindikatoren.

Keiser & Schmidt
Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

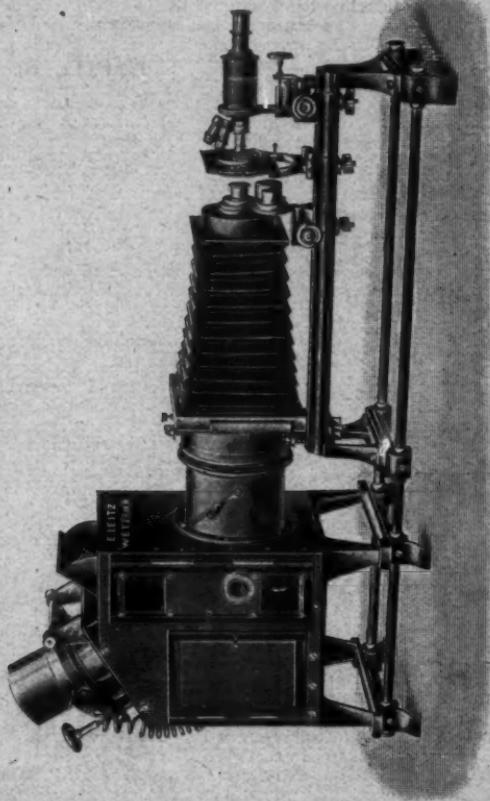
Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

— Preisverzeichnisse kostenfrei. —

E. Leitz, Optische Werkstätte, Wetzlar.

Zweiggeschäfte: Berlin NW., Luisenstr. 45.
New York 411 W., 59th Str. Chicago 659 W., Congress Str.



Mikroskope und Nebenapparate.

Ueber 55000 Leitz-Mikroskope im Gebrauch.

Photographische Objective; Anastigmate.

Periplan D.R.P. 116449.

Projections-Apparate

für auffallendes und durchfallendes Licht.

Projektionen mit den stärksten Mikroskopobjectiven,
selbst Oel-Immersionen.

Vergrößerung bis 50 000fach bei ausreichender Helligkeit.

— Preislisten kostenfrei, —

Dr. Schleussner's Trockenplatten

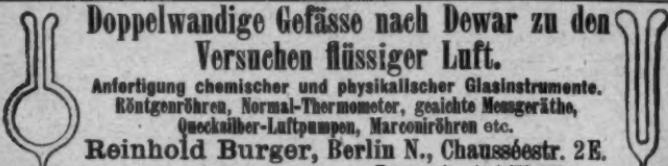
erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und Gleichmässigkeit einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgen- aufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten, Abzieh- platten für Lichtdruck, Celluloidfolien. — Rollfilms für Tageslicht- cameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

vormals Dr. C. Schleussner in Frankfurt a. M.

Doppelwandige Gefäße nach Dewar zu den Versuchen flüssiger Luft.



Anfertigung chemischer und physikalischer Glasinstrumente. Röntgenröhren, Normal-Thermometer, geäderte Messeräthe, Quecksilber-Luftpumpen, Marconiröhren etc.

Reinhold Burger, Berlin N., Chausseestr. 2 E.

Fernsprecher-Amt III, 5538.



Ernst Maack,

Hamburg-Hohenfelde.

Spezial-Fabrik für Mignon- u. Batterielampen

sowie Lämpchen für medizin. Zwecke.

Bestes galv. Element

für physik.-chemische Laboratorien.

ff. Referenzen.

Brochüre gratis.

Umbreit & Matthes, Leipzig-Pl. II.



J. Robert Voss, Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Palliadenstr. 20.

Specialität: Influenz-Elektrisir-Maschinen aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und Metall-Spiral-Hygrometer in allen Ausführungen.

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,
neben der Techn. Hochschule.

Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskop. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Günther & Tegetmeyer.

Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.

Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer, Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.), Apparate zur Messung der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.

Registrir-Electroscope nach Birkeland (konstruiert für den Gebrauch bei der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Photothedolite für meteorologische Zwecke nach Koppe.

Ablesefernrohre.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Immanuel Kant.

Metaphysische Anfangsgründe. der Naturwissenschaft.

Neu herausgegeben mit einem Nachwort:
„*Studien zur gegenwärtigen Philosophie der Mechanik*“

von

Prof. Dr. Alois Höfler.

104 und 168 Seiten. 1900. Mark 6.—.

*Bildet Band III
der Veröffentlichungen der Philosophischen Gesellschaft an der
Universität zu Wien.*

Zeitschrift f. d. physikal. u. chem. Unterricht: Die hier neu herausgegebene Schrift Kants ist noch heut vorzüglich geeignet, in die Probleme einzuführen, die mit den Grundlagen der Mechanik verknüpft sind. Es ist deswegen der Philosophischen Gesellschaft an der Universität zu Wien als ein Verdienst anzurechnen, daß sie diese Schrift durch die vorliegende Sonderausgabe allgemeiner zugänglich gemacht hat. Die vom Herausgeber angehängten Studien setzen den Inhalt der Schrift in unmittelbare Beziehung zu den Diskussionen, die heut wieder aufs lebhafteste über die Prinzipien der Mechanik geführt werden, und können überdies den Anspruch erheben, durch klare Begriffsbestimmungen die Erkenntnis selbst zu fördern. Die Schrift sei den Lesern der Zeitschrift aufs wärmste empfohlen.

Vierteljahrsschrift f. wissensch. Philosophie: Die vorliegende Sonderausgabe der Kant'schen Schrift, welche sich, abgesehen von einigen Restitutionsen nach dem Urtext von 1786 und nur wenig neuen Lesarten, an den Hartenstein'schen Text anschließt, bildet in ihrer schönen Ausführung schon an und für sich ein erwünschtes Angebot für weitere naturwissenschaftliche Kreise, die nicht gerade die gesuchten Werke besitzen. Vor allem wird aber das Nachwort des Herausgebers vom Physiker wie vom Philosophen mit gleicher Dankbarkeit begrüßt werden. In freiem Anschluß an den Kant'schen Gedankengang finden hier diejenigen Probleme eine wohlerwogene, selbständige Behandlung nach physikalischen Gesichtspunkten, die auch in den modernen Diskussionen der theoretischen Physik noch ebenso aktuell geblieben sind und den Physiker am meisten auf den Anschluß an die philosophische Prinzipienlehre verweisen. Zahlreiche und ausführliche Anmerkungen führen meistens auch in die beigezogenen specielleren Fragestellungen noch tiefer hinein. Die Haupteinteilung hält sich dabei an die Kant'sche Viertheilung in Phronomie, Dynamik, Mechanik und Phänomenologie, deren begriffliche Stellung zu der heutigen Einteilung der analytischen Mechanik jeweils genauer besprochen wird.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Die Begriffe und Theorien
der
modernen Physik
von J. B. Stallo.

Nach der 3. Auflage des englischen Originals übersetzt und herausgegeben
von Dr. Hans Kleinpeter.

Mit einem Vorwort von Ernst Mach. — Mit einem Portrait des Verfassers.

8°. XX. 332 Seiten. 1901. Preis broch. ₩ 7.—; geb. ₩ 8.50.

Monatsschrift für höhere Schulen: Wie Hume den Kausalbegriff und d'Alembert den Kraftbegriff einer kritischen Prüfung unterzog, so nimmt der Verfasser der vorliegenden Schrift den Atombegriff unter die sondierende Lupe der Philosophie. Vom Standpunkt des reinen Empirismus und Phänomenalismus aus, den auch Mach in seinem „Prinzipien der Wärmelehrre“ vertreibt, sucht Stallo aus den Grundbegriffen der Physik alle metaphysischen Elemente zu eliminieren, verwirft den Atomismus und Mechanismus als Weltanschauung und objektive Grundlage der Physik und lässt ihn nur als ein Hilfsmittel der physikalischen Forschung und der Darstellung, als eine logische Fiktion gelten. Mit gründlichem historischen Wissen ausgerüstet und mit scharfem philosophischen Blick begabt, weiss er die Mängel des atomistischen Weltblickes freimittig und mit vielfach zwingender Klarheit blosszulegen. Gerade die Klarheit und Folgerichtigkeit, mit der diese Aufgabe gestellt und durchgeführt ist, haben dem Werke des leider schon verstorbenen Deutsch-Amerikaners in seinem Adoptiv-Vaterlande den grossen Erfolg verschafft, der ihm auch in seiner wirklichen Heimat in Deutschland gewiss nicht fehlen wird.

C. KIRST & C \ddot{o} .
Lithograph. Kunstanstalt u. Steindruckerei
LEIPZIG

liefern **Buntdruck-Tafeln** für wissenschaftliche und technologische Werke und Zeitschriften, **Clichés** jeder Art, **moderne Reklame-Plakate**, **Wandkarten** und **Pläne**, sowie alle Druckarbeiten in sachgemässer, sorgfältigster Ausführung.

Platin-, Gold-,
Silber-Abfälle
kaufst zu höchsten Preisen
M. Broh,
Edelmetallschmelzer,
Berlin SO., Wrangelstrasse 4.
Bei Einsendung
erfolgt Kassa postwendend franco!

Poggendorff's Annalen
vom Beginn 1824—77,
und
Wiedemann's Annalen,
Band 1—69,
nebst Beiblättern etc. 1877—98,
ist in einem wohlerhaltenen Exemplar
zu angemessenem Preise zu verkaufen.
Offerren unter **L. Z. 3300** an
Rudolf Mosse, Berlin S W.

E. DUCRETEL

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

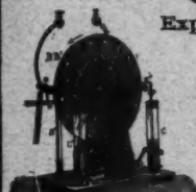
Grands-Prix | Paris 1889 — Anvers 1894
Expositions Universelles | Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet adoptée pour
les grandes distances. Téléphone haut-parleur Galli-
lard. Matériaux complets Rayons X Röntgen, et
courants de haute fréquence.

Photothéodolites de M. le Colonel Leussedat.
— Catalogues et notices illustrées. —



Special-Fabrik

elektrischer Messapparate

GANS & GOLDSCHMIDT

BERLIN N 24.



*Fabrikation aller
in der elektrischen
Messtechnik vor-
kommenden Instru-
mente u. Apparate.*



Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Geryk-Luftpumpen.

— 1/5000 mm Vacuum. —

Unverwüstlich!

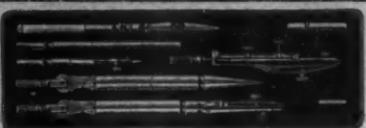
Vacuum-Stative für wissenschaftlichen und
technischen Gebrauch.

Vacuum-Hähne eigener Construction.

Vieleweg-Hähne eigener Construction D.R.G.M.

— Preislisten kostenfrei. —





PARIS 1900 GRAND PRIX

Illustrierte Preislisten gratis.

Präcisions- Reisszeuge

Astronomische Uhren,
Compensationspendel.
Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1841.

Physikalisch-mechanisches Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.

Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität,
Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.
(Preisverzeichniss, reich illustriert, gratis.)

Hochspannungsbatterieen

kleiner Accumulatoren,

D.R.G.M. nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Feinste Referenzen.



* * * * *

liefern als Spezialität in jeder Spannung, stationär oder transportabel,
nebst vollständigem Zubehör

M. Bornhäuser, Ilmenau i. Thür., Zechenhausweg 14.

P. M. Herre, Berlin S0. Neue Jakobstrasse.

Glühlampenfabrik und Glasbläserei.

Glühlampen für technische und wissenschaftliche Zwecke,
spec. Mignonlampen für medicinische Zwecke.

Rontgen-Röhren.

Apparate und Röhren nach Crookes, Puluj, Goldstein, Tesla etc.

Geissler-Röhren.

Siemens & Halske A.-G.

Berliner Werk

Berlin S. W., Markgrafenstrasse 94

Wissenschaftliche und technische Messinstrumente

Zeiger- und Spiegelgalvanometer

Messbrücken zur Bestimmung von Widerständen,
Temperaturkoeffizienten und der Leistungsfähigkeit
von Metallen

sowie zur Messung von Normalwiderständen

Kompensationsapparate

Zweigwiderstände und Dekadenwiderstände

Kondensatoren

Röntgen-Einrichtungen

mit mehrteiligem Wehnelt-Unterbrecher
(Schaltung nach Dr. Walter)

Funkeninduktoren

Platin - Unterbrecher. Motor - Unterbrecher

Wehnelt-Unterbrecher

Apparate

zu

Marconi- und Tesla - Versuchen

Ozon-Anlagen

für Laboratorien und technische Betriebe

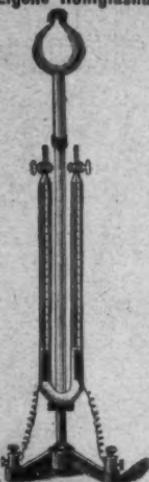
Einrichtungen

für

Elektrochemische Laboratorien

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Glasschleiferel, Holzwarenfabrik,
Mechan. Werkstatt, Schriftmalerei u. Emailleur-Anstalt.



Glas-Apparate, Instrumente und Utensilien

in bekannter **bester** Ausführung
für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik,
Wissenschaft und Technik.

Chemische Thermometer

für niedrigste und höchste Temperaturen.

Normal-Aräometer

für alle speziellen Flüssigkeiten in feinster
Herstellung.

Gewichtete chemische Messgeräthe (K. K. N. Aichungs- commission).

Glasröhren und Stäbe
in den verschiedensten Formen für alle Zwecke.

Einrichtungen von Laboratorien

für höhere Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Fabrik-
laboratorien des chemischen Grossbetriebes.

— Eigenes chemisches Laboratorium. —
Specialisten auf Wunsch.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co.

NÜRNBERG.



Messinstrumente

für jede Stromstärke und Spannung.

Elektrische Maschinen

für Gleichstrom und
Ein- und Mehrphasen-Wechselstrom.

Elektrische Schalt- \circ \circ \circ \circ \circ und Regulier-Apparate.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschien:

LEHRBUCH
DER
EXPERIMENTALPHYSIK

von

E. von Lommel,

weil. Professor an der Universität München.

Achte und neunte vermehrte Auflage.

Durchgesehen von

Prof. W. König.

XII, 590 Seiten. 8°, mit 429 Fig., Porträt und Spektraltafel. 1902.

Preis $\text{M} 6.40$; geb. $\text{M} 7.20$.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

— Specialität: —

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.



Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärme-regulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

— Vertreter in allen Ländern. —

Lambrecht's Polymeter.

Für Meteorologie

(auf Oesterr. und Schweizer meteorologischen Stationen bereits offiziell eingeführt und auch für die deutsche Südpolexpedition geliefert)

und verwandte Naturwissenschaften zur Messung von: 1) Temperatur, 2) relativer Feuchtigkeit, 3) Dunstdruckmaxima, 4) Maximalgehalt eines Kubikmeter Luft an Wasserdampf, 5) Gradzahl, 6) Taupunkt, 7) Dunstdruck, 8) Gewicht des Wasserdampfes für jeden beliebigen Raum.

Dadurch ist das Polymeter auch ein einzigartiges Instrument zur Vorausbestimmung des Wetters.

Lambrechts Haarhygrometer sind die einzigen Feuchtigkeitsmesser, welche für technische, gewerbliche und hygienische Zwecke in Frage kommen. Was sich sonst für den Zweck von anderer Seite anbietet, darf jedem denkenden Menschen verdächtig erscheinen. Es sei gewarnt vor Hygroskopen (fälschlich auch Hygrometer, sogar Normal-Hygrometer genannt), sie sind zu jedem Zweck wertlos.

Zahlreiche Auszeichnungen von Fachleuten zu Diensten.

Wilh. Lambrecht,

Gegründet 1859.

In welchem Betriebe hat Temperatur und Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss auf die Gegenstände der Fabrikation oder Lagerung?

In ungezählten Betrieben sind Feuchtigkeitsmessungen unumgänglich notwendig. Es muss der Einsicht eines Jeden überlassen bleiben, das Polymeter für seine Zwecke nutzbar zu machen. Als eines der größten Kontingente sei nur die Industrie für Gewebe genannt.

Preise von 20 Mark an.

Man verlange ill. Preisliste etc. über andere interessante Neuheiten.

Referenzen.

Berlin, 31. Decbr. 1900.

„ „ „ Herr Geheimrath Prof. Dr. R. Koch hat mich beauftragt, Ihnen bei dieser Gelegenheit mitzuteilen, dass der von Ihnen s. Zt. bezogene Hygrometer bei den wissenschaftlichen Expeditionen sich vorzüglich bewährt hat.“

Im Auftrage

Pohnert,
Sscr. d. Inst. f. Infectionskrankh.

Weiter anerkannt von Pettenkofer, Oertel, Pasteur, Friedr. Krupp, Spörer, Major v. Wissmann, von Wild, Schaeffer, Meidinger, Flügge, Eulenberg, J. Hann, W. Trabert, Konkoly, Wöhler, Wolpert, Griesbach, H. de Parville

u. v. A.

$\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse.

Göttingen.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionsschalter nach Kohl; für Wehnelt-Unterbrecher mit einem oder mehreren Kontaktstiften; gleichgut geeignet für Anwendung weicher, mittelweicher oder harter Röntgenröhren; für ganz langsame und allerschnellste Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht grösste Schonung der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert grossartige Durchleuchtungen. Bei Anwendung der Schaltung für mittelweiche Röhren kann jeder rotierende Unterbrecher in voller Leistung betrieben werden.

Singende Bogenlampe.

Bestehend aus Mikrophon auf Stativ, Drosselspule u. einfachem Handregulator M 120.—

Vorschaltwiderstand f. 110 Volt, 10 Amp. M 39.—

Derselbe für 220 Volt M 30.— mehr.

Diese Widerstände können wegfallen, wenn schon vorhanden.

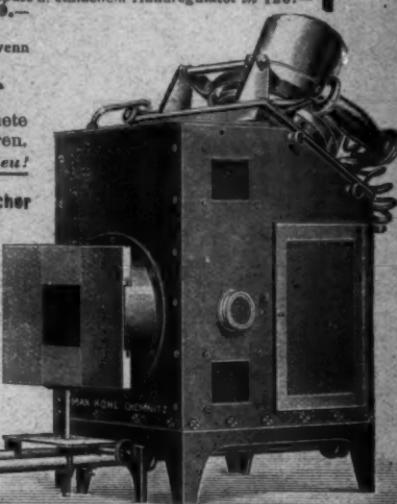
Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. Wehnelt, sowie dazu geeignete Funkeninduktoren und Röntgenröhren.

Neu! Röntgenröhren, Neu!

speziell für den Elektrolyt-Unterbrecher hergestellt.

Dieselben ermöglichen
Becken-
auf-
nahmen
in
10—20
Sekunden.



Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

Durch Aufsetzen einzelner Ansätze ist es möglich, die Projektionsapparate für alle Polarisations-, Doppelbrechungs-, Interferenz- und Lichtbrechungsversuche zu verwenden!

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Referenzen von Universitäten, technischen Hochschulen, Gymnasien, Realgymnasien etc. stehen zu Diensten. Bis jetzt sind ca. 450 Einrichtungen geliefert worden.

Spezial-Listen auf Wunsch.

== Universal == Projections-Apparat

Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.



Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.

von

E. Leybold's Nachfolger,
Köln a. Rh.,

ermöglicht durch einfaches Auswechseln von besonders konstruirten Ansätzen sämmtliche Vorlesungsversuche über Lichtbrechung, Spectralerscheinungen, Interferenz, Beugung, Polarisation, Doppelbrechung, Projection horizontaler Gegenstände, Projection magnetischer und elektrischer Kraftlinien ohne Verwendung einer optischen Bank bequem und sicher auszuführen.

